

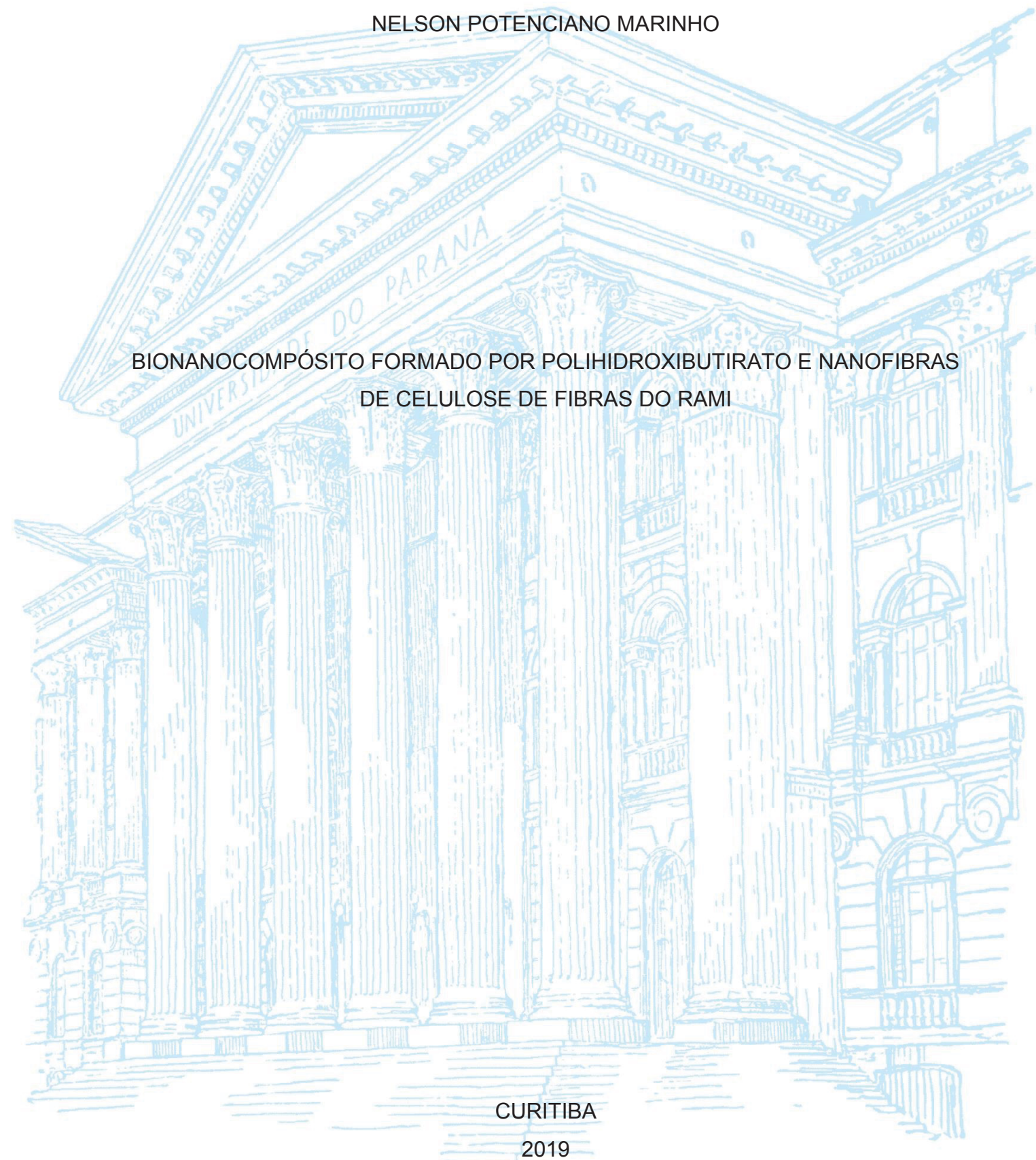
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

NELSON POTENCIANO MARINHO

BIONANOCOMPÓSITO FORMADO POR POLIHIDROXIBUTIRATO E NANOFIBRAS  
DE CELULOSE DE FIBRAS DO RAMI

CURITIBA

2019



NELSON POTENCIANO MARINHO

BIONANOCOMPÓSITO FORMADO POR POLIHIDROXIBUTIRATO E NANOFIBRAS  
DE CELULOSE DE FIBRAS DO RAMI

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Florestal, Área de Concentração de Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Graciela Inês Bolzon de Muniz

Coorientadores:

Prof. Dr<sup>a</sup>. Silvana Nisgoski

Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzales de Cademartori

CURITIBA

2019

Ficha catalográfica elaborada pela  
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Marinho, Nelson Potenciano

Bionanocompósito formado por polihidroxibutirato e nanofibras de celulose de fibras do Rami / Nelson Potenciano Marinho. – Curitiba, 2019.

166 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Graciela Inés Bolzón de Muñiz

Coorientadores: Profa. Dra. Silvana Nisgoski

Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzales de Cademartori

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 27/03/2019.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Celulose. 2. Nanoestrutura. 3. Polpação alcalina por soda. 4. Fibras de celulose. 5. Biopolímeros. 6. Teses. I. Bolzón de Muñiz, Graciela Inés. II. Nisgoski, Silvana. III. Cademartori, Pedro Henrique Gonzales de. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. V. Título.

CDD – 634.9

CDU – 634.0.861





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA  
FLORESTAL - 40001016015P0

## TERMO DE APROVAÇÃO

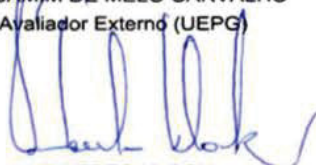
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **NELSON POTENCIANO MARINHO** intitulada: **BIONANOCOMPÓSITO FORMADO POR POLIHIDROXIBUTIRATO E NANOFIBRAS DE CELULOSE DE FIBRAS DO RAMI**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Março de 2019.

  
GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ  
Presidente da Banca Examinadora

  
BENJAMIM DE MELO CARVALHO  
Avaliador Externo (UEPG)

  
UMBERTO KLOCK  
Avaliador Interno (UFPR)

  
MARINA MIEKO NISHIDATE KUMODE  
Avaliador Externo (PUC)

  
MAYARA ELITA CARNEIRO  
Avaliador Interno (UFPR)

À minha família especialmente à minha esposa e parceira, pelo incentivo e apoio.  
Aos meus pais (*in memória*) pois não puderam compartilhar dessa conquista.

DEDICO.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pela dádiva da vida e tudo que ela tem proporcionado.

À Universidade Federal do Paraná-UFPR e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal (PPGEF) que proporcionaram meios necessários para o desenvolvimento deste doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Minha gratidão à minha orientadora Vice-Reitora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Graciela Inés Bolzon de Muñiz pelos sábios conselhos, palavras de otimismo, direcionamento e amizade nessa jornada.

Aos meus Coorientadores Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvana Nisgoski e Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori pelo empenho e direcionamento na condução dos trabalhos da tese.

Aos Professores Dr. Umberto Klock e Dr. Alan Sulato de Andrade pelos valiosos ensinamentos e disposição em auxiliar, além de favorecer o desenvolvimento de diversas etapas da pesquisa no Laboratório de Química da Madeira na UFPR.

Meus agradecimentos aos Professores (as) Dr. Benjamin Carvalho e Dr. Milton Domingos Michel da Universidade Estadual de Ponta Grossa-PR, Dr. Fábio Yamashita do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina-PR, Dr<sup>a</sup>. Sônia F. Zawadzki do Departamento de Química da UFPR, Dr. Alexandre Behing do Departamento de Engenharia Florestal, Dr<sup>a</sup>. Valcineide O. de A. Tanobe e Luiza Gonzatto.

Minha gratidão aos técnicos: Eliane Silva do Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira (UFPR); Daniel da Silva Costa, do Laboratório de Óptica de Raio-X e Instrumentação (UFPR); Deonir, Érico, Rosângela e Gustavo do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR; Alexandre J. Gonçalves, do Centro de Multiusuário de Caracterização de Materiais (UTFPR); Tielidy Angelina A. de Lima da EMBRAPA Floresta, Dr. Wanderlei do Amaral do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos.

À PHB industrial S/A na pessoa do Sr. Eduardo Brondi.

Ao coordenador da Pós-Graduação Prof. Dr. Márcio Pereira da Rocha e aos secretários Reinaldo e Davi.

Ao acolhimento dos amigos do Laboratório de Energia e Biomassa.

Aos professores, funcionários e colegas que auxiliaram direta ou indiretamente na consecução dos meus objetivos durante este trajeto.

## RESUMO

O Polihidroxibutirato (PHB) é um biopolímero natural e biodegradável que tem despertado grande interesse científico devido às suas características distintas. Contudo, alguns problemas estruturais de desempenho têm dificultado sua ampla utilização. Com superior desempenho como material convencional, as fibras de Rami têm grande potencial tecnológico ainda não explorado como nanoreforços em matrizes poliméricas biodegradáveis. Neste contexto, o presente estudo avalia as características e propriedades das Nanofibras de Celulose (NFC) obtidas das fibras de Rami *Boehmeria nivea* (L.) Gaud. e analisa a influência da sua adição na matriz de PHB. O estudo começa com a obtenção das polpas celulósicas por processo organosolv alcalino e segue com branqueamentos, análises químicas e estudos fractográficos da estrutura das fibras. Os resultados preliminares apontaram para fibras pouco degradadas com elevadas concentrações de celulose, hemicelulose e mínimos valores para lignina. A preparação das NFC foi por desfibrilação mecânica por moagem ultrafina com 1, 3, 5 e 10 passes. As características apresentadas na Microscopia Eletrônica de Transmissão mostraram estruturas manométricas sem diferenciação de padrão. Na forma de filmes, a Difração de Raio-X, a Termogravimetria, a Resistência Mecânica à Tração e Dinâmico-Mecânica foram analisadas. Nas propriedades de durabilidade física, o teor de umidade, atividade em água, permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água complementaram a caracterização dos filmes. O aumento do número de passes influenciou na diminuição do índice de cristalinidade, redução das propriedades térmicas e aumento no teor de umidade, refletindo na perda da resistência mecânica de tração e dinâmico-mecânica. Por outro lado, proporcionou baixa solubilidade em água, satisfatório desempenho de atividade em água, mínimos níveis de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água. Na forma de bionanocompósitos foram avaliados a influência da adição de 1%, 2%, 4%, 6% e 8% de NFC no PHB. O teor de umidade, densidade média, propriedades mecânicas (Tração, Flexão, Impacto Izod e Dureza Shore-D), Análises termogravimétricas, Calorimetria Exploratória Diferencial, Difração de Raio-X e ângulo de contato aparente, foram usadas para verificar variações de comportamentos. O teor de umidade e a densidade aparente não influenciou nenhuma propriedade. A adição de NFC acima de 2% não produziu respostas positivas nos Índices de Cristalinidade, na Dureza Shore-D, na Tensão máxima na Tração e Flexão devido à redução das regiões cristalinas e problemas de dispersão das NFC no PHB. De outro modo, o impacto Izod, módulo de elasticidade na Tração e flexão tiveram ganhos significativos resultado da adequada adesão interfacial. A estabilidade térmica também melhorou devido à resistência à degradação da celulose. A calorimetria exploratória diferencial mostrou que a presença de NFC atuou como agente nucleante impedindo a formação de ligações secundária intermoleculares, contribuindo para o aumento de propriedades mais elásticas. O ângulo de contato aparente diminuiu pela influência hidrofílica das NFC. Em geral, a adição Nanofibras contribuiu com diversas melhoria nas propriedades físicas, mecânicas e térmicas do PHB.

Palavras-chave: Nanoestruturas. Filmes. Nanoreforço. Polímero biodegradável. Propriedades físicas, mecânicas e térmicas.



## ABSTRACT

Polyhydroxybutyrate (PHB) is a natural and biodegradable biopolymer that has aroused great scientific interest due to its distinct characteristics. However, some structural performance problems have hampered its widespread use. With superior performance as conventional material, Rami fibers have great technological potential not yet exploited as nanoreinforcement in biodegradable polymer matrices. In this context, the present study evaluates the characteristics and properties of the Cellulose Nanofibers (NFC) obtained from the Rami fibers and analyzes the influence of their addition on the PHB matrix. The study begins with the preparation of the cellulosic pulps by means of alkaline organosolv method and follows with bleaching, chemical analysis and fractographic studies of the fiber structure. Preliminary results pointed to low degraded fibers with high concentrations of cellulose, hemicellulose and minimum values for lignin. The preparation of the NFC was by mechanical defibrillation by ultrafine milling with 1, 3, 5 and 10 passes. The characteristics presented in the Transmission Electron Microscopy showed manometric structures without pattern differentiation. In the form of films, X-ray Diffraction, Thermogravimetry, Mechanical Strength Tensile and Dynamic-Mechanical were analyzed. In the properties of physical durability, the Content of Moisture, Activity in Water, Oxygen Permeability and Water Vapor complemented the characterization of the films. The increase in the number of passes influenced the decrease in Crystallinity Index, reduction of thermal properties and increase in Moisture Content, reflecting the decrease of Mechanical and Dynamic-Mechanical tensile strength. Otherwise, it provided low solubility in water, satisfactory performance of water activity, minimum levels of permeability to oxygen and water vapor. The influence of the addition of 1%, 2%, 4%, 6% and 8% of NFC in the PHB was evaluated in the form of bionanocomposites. The Moisture Content, Specific Gravity, Mechanical Properties (Tensile and Flexural Strength, Izod Impact and Shore-D Hardness), Thermogravimetric Analysis, Differential Exploration Calorimetry, X-ray Diffraction and Apparent Contact Angle were used to verify behavioral variations. Moisture Content and Specific Gravity did not influence any properties. The addition of NFC above 2% did not produce positive responses in the Crystallinity Indices, Shore-D Hardness, Maximum Tensile Strength and Flexion due to the reduction of the crystalline regions and the dispersion problems of the NFC in the PHB. Otherwise, the Izod Impact, Modulus of Elasticity in the Tensile and Flexural had significant gains due to adequate interfacial adhesion. The thermal stability has also improved due to the degradation resistance of the cellulose. Differential scanning calorimetry showed that the presence of NFC acted as a nucleating agent preventing the formation of intermolecular secondary bonds, contributing to the increase of more elastic properties. The apparent contact angle was decreased by the hydrophilic influence of the NFC. In general, the addition of NFC contributed several improvements in the physical, mechanical and thermal properties of PHB.

**Keywords:** Nanostructure. Film. Nanoreinforcement. Biodegradable Polymer. Physical, Mechanical and Thermal Properties.

## LISTA DE FIGURAS

<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>16</b>
FIGURA 1 - DETALHE ESTRUTURAL DA FIBRA DE CELULOSE .....	22
FIGURA 2 - IMAGENS DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS FIBRAS DE RAMI POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	26
FIGURA 3 - EQUIPAMENTOS PARA PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE POR PROCESSOS MECÂNICOS CONVENCIONAIS .....	29
FIGURA 4 - DISCOS DE CARBETO DE SÍLCIO DO MOINHO <i>SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO</i> (A) E O SEU ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO (B) .....	30
FIGURA 5 - IMAGEM DE GRÃOS DE POLIHIDROXIBUTIRATO NO INTERIOR DA CELULA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO....	32
FIGURA 6 - ESTRUTURA MOLECULAR DO ÁCIDO-3-HIDROXIBUTÍRICO (A) E DO POLIHIDRÓXIBUTIRATO (B).....	34
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>50</b>
FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DA PARTE EXPERIMENTAL .....	54
FIGURA 2 - REATOR ROTATIVO LABORATORIAL .....	55
FIGURA 3 - POLPAS ORGANOSOLV ALCALINAS BRANQUEADAS APÓS A PRIMEIRA (A) E SEGUNDA (B) ETAPAS.....	56
FIGURA 4 - MOINHO <i>SUPER MASSCOLLOIDER SANGYO</i> USADO NA PRODUÇÃO DAS NFC.....	59
FIGURA 5 - SUSPENSÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE (NFC) DE RAMI ....	61
FIGURA 6 - IMAGENS DE MEV DAS FIBRAS DE RAMI EM DIFERENTES ESTÁGIOS	70
FIGURA 7 - IMAGENS DAS NFC POR MET PRODUZIDAS COM DIFERENTES NÚMEROS DE PASSES .....	72
FIGURA 8 - DIFRATOGRAMA DE RAIO-X DAS POLPAS ORGANOSOLV, DAS POLPAS BRANQUEADAS E DOS FILMES DE NFC NOS DIFERENTES NÚMEROS DE PASSES .....	75
FIGURA 9 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS NFC NOS DIFERENTES NÚMEROS DE PASSES .....	76

FIGURA 10- RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (A) E ALONGAMENTO (B) .....77

FIGURA 11- IMAGENS DE MEV DE FRATURAS APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO E DE SUPERFÍCIE DOS FILMES DE NFC .....79

FIGURA 12- MÓDULO DE ARMAZENAMENTO POR DMA PARA FILMES DE NFC PRODUZIDOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES .....80

**CAPÍTULO 3 .....98**

FIGURA 1 - SEQUÊNCIA DE PREPARAÇÃO DAS DIFERENTES BLENDS DE PHB/NFC.....102

FIGURA 2 - INJETORA DE LABORATÓRIO .....103

FIGURA 3 - FLUXO DAS ATIVIDADE DA PARTE EXPERIMENTAL .....104

FIGURA 4 - MÁQUINA DE ENSAIOS DE TRAÇÃO (A) E CORPO DE PROVA TIPO IV (B) .....105

FIGURA 5 - MÁQUINA DE ENSAIOS MECÂNICOS DE FLEXÃO .....106

FIGURA 6 - MÁQUINA PARA REALIZAÇÃO DE ENSAIO DE IMPACTO IZOD (A) E DISPOSITIVO PARA PRODUÇÃO DE ENTALHE (B) .....107

FIGURA 7 - IMAGENS DE MEV DAS REGIÕES DE FRATURAS DOS BNC DE PHB/NFC APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO. (A) PHB/NFC-2% - MAG. 2000x, (B) PHB/NFC-4% - MAG. 2000x (C) PHB/NFC-8% - MAG. 5000x.....115

FIGURA 8 - TG/DTG DO PHB E DOS BNC DE PHB/NFC .....118

FIGURA 9 - CURVAS DE DSC DO PHB E DOS BNC DE PHB/NFC .....120

FIGURA 10- DRX DO PHB E DOS BNC DE PHB/NFC .....124

FIGURA 11- ÂNGULO DE CONTATO  $\theta$  ENTRE GOTA DE ÁGUA E A SUPERFÍCIE. 125

FIGURA 12- ÂNGULO DE CONTATO APARENTE (ACA) .....126

FIGURA 13- IMAGENS DE MEV EM 3D DA SUPERFÍCIE DO PHB E DOS BNC DE PHB/NFC .....128

## LISTA DE TABELAS

<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>50</b>
TABELA 1 - PARÂMETROS E VALORES DE REFERÊNCIA PARA A PRODUÇÃO DE NFC	60
TABELA 2 - RENDIMENTO BRUTO E NÚMERO KAPPA NAS DIFERENTES FORMULAÇÕES DO LICOR DA POLPA ORGANOSOLV ALCALINA	67
TABELA 3 - PARÂMETROS DE POLPAÇÃO ORGANOSOLV ALCALINA PARA FIBRAS DE RAMI	67
TABELA 4 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE RAMI APÓS BRANQUEAMENTO	69
TABELA 5 - MEDIÇÕES DOS MENORES DIÂMETROS DAS NFC	73
TABELA 6 - VALORES MÉDIOS DE TEOR DE UMIDADE, ATIVIDADE EM ÁGUA, SOLUBILIDADE EM ÁGUA, PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO, PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA DOS FILMES DE NANOCELULOSE DE RAMI PRODUZIDOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES	81
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>98</b>
TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DO PHB E DAS DIFERENTES BLENDS PHB/NFC PARA INJEÇÃO	101
TABELA 2 - CONDIÇÕES DE INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	103
TABELA 3 - DENSIDADE MÉDIA ( $D_{MA}$ ) e TEOR DE UMIDADE ( $T_U$ )	111
TABELA 4 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E FLEXÃO DO PHB E DOS BNC DE PHB/NFC	113
TABELA 5 - RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD E DUREZA SHORE-D DO PHB E DOS BNC DE PHB/NFC	117
TABELA 6 - RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DSC DO PHB E DO BNC DE PHB/NFC	120
TABELA 7 - VALORES MÉDIOS DE ÂNGULO DE CONTATO APARENTE (ACA)	126

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
BNC	Bionanocompósito
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Derivada da curva Termogravimétrica
FAO	<i>Food and Agriculture Organization on the United State</i>
I <sub>cr</sub>	Índice de Cristalinidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MOE <sub>T</sub>	Módulo de Elasticidade na Tração
MPa	Mega Pascal
NFC	Nanofibras de Celulose
nm	Nanômetro
PHB	Polihidroxibutirato
ACA	Ângulo de Contato Aparente
TAPPI	<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>
TGA	Análise Termogravimétrica
Tm <sub>x<sub>F</sub></sub>	Tensão máxima na flexão
Tm <sub>x<sub>T</sub></sub>	Tensão máxima de tração
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UFPR	Universidade Federal do Paraná



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>16</b>
1	INTRODUÇÃO GERAL E REVISÃO DA LITERATURA .....16
1.1	INTRODUÇÃO GERAL .....16
1.2	REVISÃO DA LITERATURA .....21
1.2.1	Composição química e estrutural das fibras celulósicas .....21
1.2.2	Processos de Polpação .....23
1.2.2.1	Polpação Organosolv .....23
1.2.2.2	Polpação Organosolv Alcalina .....24
1.2.3	Rami ( <i>Boehmeria nivea</i> ) .....25
1.2.3.1	Características anatômicas das fibras do Rami .....25
1.2.3.2	Uso e aplicações das fibras de Rami .....27
1.2.4	Nanopartículas de celulose e processos de obtenção .....27
1.2.4.1	Processos mecânicos para obtenção de Nanofibras de Celulose .....28
1.2.4.2	Fibrilação mecânica por moagem ultrafina .....29
1.2.5	Potencial de aplicação das Nanofibras de Celulose .....30
1.2.6	Biopolímeros .....30
1.2.6.1	Polihidroxibutirato (PHB) .....31
1.2.7	Nanocompósitos e bionanocompósitos .....34
	REFERÊNCIAS .....36
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>50</b>
2	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE PRODUZIDAS A PARTIR DAS FIBRAS DO RAMI .....50
2.1	INTRODUÇÃO .....50
2.2	MATERIAL E MÉTODOS.....53

2.2.1	Fluxograma esquemático da parte experimental .....	53
2.2.2	Avaliação de parâmetros para a obtenção de polpa organosolv alcalina a partir das fibras do Rami .....	54
2.2.2.1	Rendimento Bruto .....	55
2.2.2.2	Número Kappa .....	56
2.2.3	Processo de branqueamento .....	56
2.2.4	Análise da estrutura morfológica das fibras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em diferentes estágios .....	57
2.2.5	Caracterização química das polpas branqueadas .....	57
2.2.5.1	Teor de holocelulose .....	57
2.2.5.2	Celulose .....	58
2.2.5.3	Teor de hemiceluloses .....	58
2.2.5.4	Teor de lignina .....	59
2.2.6	Preparo das Nanofibras de Celulose (NFC) .....	59
2.2.7	Análise da nanoestrutura das NFC por MET .....	61
2.2.8	Medições das NFC .....	61
2.2.9	Índice de cristalinidade (Icr) .....	62
2.2.10	Análises Termogravimétricas (TGA/DTG) .....	62
2.2.11	Preparação dos filmes de NFC .....	63
2.2.12	Análise mecânica de tração e alongamento dos filmes de NFC .....	63
2.2.13	Análise dinâmico-mecânica dos filmes de NFC .....	64
2.2.14	Propriedades físicas de durabilidade dos filmes NFC .....	64
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	67
2.3.1	Parâmetros da Polpa Organosolv Alcalina .....	67
2.3.2	Análise química das polpas celulósicas branqueadas .....	68
2.3.3	Imagens de Microscopia Eletrônica Varredura (MEV) das fibras de rami em diferentes estágios .....	69
2.3.4	Análise das NFC por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e medições de suas dimensões .....	71

2.3.5	Índice de Cristalinidade das NFC por Difração de Raio-X .....	74
2.3.6	Análise Termogravimétricas (TG/dTG) .....	76
2.3.7	Propriedades mecânicas dos filmes de NFC .....	77
2.3.8	Propriedades físicas de durabilidade dos filmes de NFC .....	81
2.4	CONCLUSÕES .....	84
	REFERÊNCIAS .....	85

### **CAPÍTULO 3 .....98**

3	BIONANOCOMPÓSITO À BASE DE POLIHIDROXIBUTIRATO E NANOFIBRAS DE CELULOSE OBTIDAS DAS FIBRAS DO RAMI: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO .....	98
3.1	INTRODUÇÃO .....	98
3.2	MATERIAL E MÉTODOS .....	101
3.2.1	Delineamento experimental do PHB e das blendas PHB/NFC .....	101
3.2.2	Procedimentos para preparação das Blendas .....	101
3.2.3	Parâmetros e condições de injeção do bionanocompósito (BNC) .....	102
3.2.4	Análise das propriedades físicas do PHB e do BNC de PHB/NFC .....	104
3.2.4.1	Densidade média aparente .....	104
3.2.4.2	Teor de Umidade .....	105
3.2.5	Propriedades mecânicas .....	105
3.2.5.1	Resistência à tração .....	106
3.2.5.2	Análise das fraturas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	106
3.2.5.3	Resistência à flexão estática .....	106
3.2.5.4	Resistência ao Impacto Izod .....	107
3.2.5.5	Dureza Shore-D .....	107
3.2.6	Análises termogravimétricas (TG/DTG) .....	108
3.2.7	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	108
3.2.8	Difração de Raio-x (DRX) .....	109

3.2.9	Ângulo de Contato Aparente (ACA)	109
3.2.10	Análise do perfil de Rugosidade por imagens de MEV em 3D	109
3.2.11	Análise estatística	110
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
3.3.1	Densidade média aparente e teor de umidade	111
3.3.2	Propriedades mecânicas	112
3.3.2.1	Resistência à tração e flexão	112
3.3.2.2	Análises das fraturas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	114
3.3.2.3	Resistência ao Impacto Izod e Dureza Shore-D	117
3.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA/Dtg)	118
3.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	119
3.3.5	Difração de Raio-X (DRX)	123
3.3.6	Ângulo de Contato Aparente (ACA)	125
3.4	CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	129
3.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES	131
	REFERÊNCIAS	132
	APÊNDICE 1 - Teste do grau de polinômio	142
	APÊNDICE 2 - Resumo dos dados apresentados nas Análises estatísticas	143
	REFERÊNCIAS GERAIS	145

## CAPÍTULO 1

### 1 INTRODUÇÃO GERAL E REVISÃO DA LITERATURA

#### 1.1 INTRODUÇÃO GERAL

A constante necessidade de desenvolver e criar soluções, sempre motivou a humanidade a ampliar o conhecimento científico e tecnológico. Com o crescimento da população mundial elevaram-se os gastos dos recursos naturais e energéticos, comprometendo a sustentabilidade no planeta. A quantidade crescente de resíduos sólidos gerados pelas populações urbanas mostra que maiores quantidades de matérias-primas e energia estão sendo gastos para sustentar os atuais modelos de produção e consumo.

Neste contexto, tem sido observado que os resíduos sólidos urbanos (RSU) vem crescendo ao longo do século XX e de forma acelerada no início do século XXI, ou seja, 2,9 bilhões de populações urbanas geravam cerca de 0,68 bilhões de toneladas ao ano, após uma década, estima-se que esses valores aumentaram para cerca de 3 bilhões de habitantes gerando 1,3 bilhões de toneladas ao ano, a expectativa é chegar em 2025 com 4,3 bilhões de habitantes urbanos gerando 2,2 bilhões de ton. a.a. (WORLD BANK, 2012). Parte considerável dessa quantidade de RSU é constituída de materiais plásticos, estima-se que dos 1,4 bilhões de toneladas gerados anualmente em todo planeta, 10% são materiais plásticos (WORLD BANK, 2012). Em 2016, todo o planeta teria gerado 242 milhões de resíduos plásticos, o que corresponde a 12% dos RSU (KAZA et al. 2018).

A produção mundial dos materiais plásticos teve um crescimento extraordinário ao longo de meio século, aumentando de 2 milhões de toneladas métricas (Mt) em 1950 para 380 milhões de toneladas métricas (Mt) em 2015 (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

Apesar de ser o material mais utilizado em quase toda atividade humana, a atual economia dos plásticos vem apresentando desvantagens cada vez mais evidente. Segundo relatório “The New Plastics Economy – Rethinking the future of plastics” publicado no World Economy Forum (2016) após um ciclo curto de utilização, 95% do valor das embalagens plásticas, sua principal utilização, são perdidas, pois não retornam para o sistema de reciclagem. Estima-se que de 2015 a 2017 foram



gerados 8,3 milhões de toneladas métricas (Mt) de plástico virgem, deste total 6,3 (Mt) são resíduos plásticos, dos quais apenas 9% foram reciclados, 12% incinerados e 79% foram acumulados em aterros sanitários ou no ambiente natural (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

Em relação a estes problemas ainda não foram encontradas soluções satisfatórias para reverter esta situação. Sua acumulação em aterros, no decorrer dos anos, libera gradualmente substâncias tóxicas, como por exemplo, o Bisfenol-A usado na maioria dos plásticos (HUANG et al., 2012). Além disso, problemas ambientais gravíssimos têm sido constatados pelo acúmulo desses materiais nos ambientes aquáticos, como liberação de gases metano e etileno gerando o aumento da temperatura global (ROYER et al., 2018) e a liberação de trilhões de micropartículas de plásticos (SEBILE et. al., 2015). As incinerações dos resíduos plásticos, não chegam a ser uma solução viável, pois foram constatados a emissão de grande quantidade de CO<sub>2</sub> e outros gases tóxicos, como as dioxinas (MOUSA; DONG; DAVIES, 2016). Por outro lado, a reciclagem é muitas vezes antieconômica, pois com infraestruturas de processamento insuficientes, a qualidade dos plásticos reciclados é menor do que os materiais virgens.

Uma possível resposta para estes problemas seria o desenvolvimento e melhoria de polímeros biodegradáveis (Biopolímeros), o que tem sido uma prioridade crescente para os pesquisadores e engenheiros de materiais. A produção destes polímeros não envolve o uso de gases tóxicos e tem a vantagem de facilmente se degradar no ambiente, sem efeitos deletérios (PRADELLA, 2006; BASTOS, 2007).

Dentre os diversos tipos de polímeros biodegradáveis estão aqueles que são produzidos por microrganismos como o Polihidroxibutirato, membro mais popular da família do Polihidroxialcanoatos (LENZ; MARCHESSAULT, 2005). Sua produção utiliza fontes da biomassa proveniente de recursos naturais e renováveis como o bagaço da cana-de-açúcar (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTHY, 2018).

Apesar das propriedades potencialmente atraentes, como a ampla disponibilidade de matérias-primas naturais e renováveis para sua produção, biodegradabilidade, dentre outras, várias das propriedades mais solicitadas (mecânicas e térmicas) são normalmente inferiores aos dos polímeros convencionais, o que muitas vezes o torna preterido. Assim, a adição das nanopartículas nos biopolímeros tem demonstrado melhorar suas propriedades tornando-os mais atraentes (AVEROUS; BOQUILLON, 2004).

As nanofibras de celulose pertencem ao grupo das nanopartículas, são materiais compostos por celulose e nanofibras mais ou menos individualizadas, obtidas por processos mecânicos - método que não utiliza nenhum componente químico na sua produção, consequentemente resulta em mínimos impacto no meio ambiente (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). Vários estudos têm sido realizados com as nanofibras de celulose como elemento de reforço em nanocompósitos devido à sua abundância, baixo custo e excelentes propriedades mecânicas (JOSSET et al., 2014; SANTOS; IULIANELLI; TAVARES, 2016).

O rami é uma planta herbácea perene, nativa da Ásia, produtora de fibras de extraordinária qualidade e elevadas propriedades físicas, mecânicas e térmicas (LU; WANG; CAO, 2006). Extraídas do caule, as fibras do rami exibem características notáveis como a resistência ao ataque de bactérias, mofo e insetos, ou seja, bastante durável (DU; YAN; KORTSCHOT, 2014). Amplamente empregadas na indústria para produção de artigos têxteis, elas também são utilizadas na fabricação de uma variedade de outros produtos (JOSE; RAJNA; GHOSH, 2017).

Apesar de ter um grande potencial, sua utilização ainda está restrita à fabricação de produtos com baixo valor agregado, isto está relacionado à falta de conhecimento de suas características para aplicações mais tecnológicas, como por exemplo, os materiais nanoestruturados.

Em face do exposto, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial das nanofibras de celulose extraídas das fibras do rami como elemento de reforço na matriz de Polihidroxibutirato e verificar a sua influência das propriedades física, mecânicas e térmicas.

Para o cumprimento do objetivo geral foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Extrair polpas de rami e caracterizá-las sob os aspectos morfológicos, físicos e químicos;
- ✓ Obter nanofibras de celulose das fibras do rami por intermédio de processo mecânico por método de moagem ultrafina em diferentes números de passagens no moinho ou passes;
- ✓ Avaliar a influência do número de passes na obtenção das nanofibras de celulose nas características morfológicas;
- ✓ Caracterizar os filmes produzidos com nanofibras de celulose e avaliar a influência do número de passes nas propriedades morfológicas, físicas,

mecânicas e térmicas;

- ✓ Obter bionanocompósito a partir de matriz de Polihidroxitirato e nanofibras de celulose em diferentes concentrações;
- ✓ Avaliar a influência da incorporação da nanofibras de celulose na matriz de Polihidroxitirato nas propriedades físicas, mecânicas e térmicas.

Esta pesquisa foi desenvolvida em 3 capítulos e estruturada do seguinte modo:

#### Capítulo 1 – Introdução geral e revisão da literatura

Neste capítulo são apresentados a introdução geral na qual são contextualizados assuntos pertinentes a essa pesquisa, destacando a necessidade e a importância da sua realização, momento em que são apresentados o objetivo geral e os específicos. Na revisão da literatura são abordadas informações e conceitos essenciais como a composição química e estrutural das fibras celulósicas, processos de polpação organosolv alcalina, características anatômicas das fibras de rami, uso e aplicações, nanopartículas de celulose e processos de obtenção pelos métodos mecânicos, fibrilação mecânica por moagem ultrafina, potencial de aplicação das nanofibras de celulose, biopolímeros e bionanocompósitos.

#### Capítulo 2 – Produção e caracterização de nanofibras de celulose (NFC) extraídas das fibras do rami

Neste capítulo são obtidas e caracterizadas as NFC de rami. A primeira parte do estudo consistiu em obter, avaliar e comparar as características das polpas de rami obtidas pelo processo organosolv alcalino e das polpas branqueadas. Suas características foram determinadas com o auxílio de imagens de microscopia eletrônica de varredura e análise química elementar de seus constituintes. A segunda parte do estudo compreendeu na obtenção das NFC pelo processo mecânico de moagem ultrafina e a avaliação da influência de diferentes números de passagens no moinho. Para análise das suas características morfológicas, nas diferentes condições de processo, ou seja, diferentes passes, foram utilizadas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e as medições de suas espessuras foi utilizado o *software ImageJ*.

Na forma de filmes, foram avaliados a Difração de Raio-X (DRX) para estimar o índice de cristalinidade, a termogravimetria (TG/dTG) para verificar a capacidade térmica de seus constituintes. Na resistência mecânica foi analisado a tração e o alongamento na ruptura e a dinâmico-mecânica (DMA). Com viés para aplicações de uso prático, com foco em utilização em embalagens para alimentos, os filmes de NFC foram avaliados quanto o teor de umidade, a solubilidade em água, a permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio.

As análises descritas neste capítulo tiveram como objetivo estabelecer uma metodologia para produção de polpa de rami utilizando processo de baixo impacto ambiental, que é o processo organosolv alcalino, bem como investigar e comparar as características e propriedades das NFC produzidas pelo método de fibrilação mecânica em diferentes condições, para posteriormente serem incorporadas ao PHB (capítulo 3).

### Capítulo 3 – Bionanocompósito a base de Polihidroxibutirato e nanofibras de celulose obtidas das fibras do rami: produção e caracterização.

Nesse capítulo são descritos o processo de produção das amostras de PHB e do bionanocompósito (BNC) formado por PHB e NFC e as análises das propriedades físicas, mecânicas e térmicas. Para caracterização das propriedades físicas foi avaliado a densidade média aparente, teor de umidade e ângulo de contato aparente. As avaliações das propriedades mecânicas foram mediante ensaios de tração, flexão, impacto Izod e Dureza Shore-D. As imagens de MEV auxiliaram na verificação do comportamento nos ensaios de tração do PHB e do BNC de PHB/NFC nas diferentes formulações. A verificação da resistência térmica foi feita por meio de análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial. O índice de cristalinidade foi determinado por Difração de Raio-x e as propriedades de superfície foram investigadas pelo ângulo de contato aparente.

### Considerações finais

Neste tópico são sintetizados os resultados mais relevantes obtidos da tese, além das considerações finais, recomendações e sugestões no estudo investigatório para futuras pesquisas.

## 1.2 REVISÃO DA LITERATURA

### 1.2.1 Composição química e estrutural das fibras celulósicas

Considerada uma matéria-prima das mais abundantes no planeta, as fibras naturais têm sido largamente pesquisadas quanto à sua utilização em diversos setores e de variadas formas de uso. Sua produção mundial em 2013 foi estimada em 33 milhões de toneladas com valor de cerca de US\$ 60 bilhões (TOWNSEND; SETTE, 2016).

As fibras naturais são constituídas basicamente de hemiceluloses, celulose e lignina, e em menores quantidades pectina, pigmentos e extrativos. Sua estrutura elementar é semelhante a microtubos com diversas camadas (paredes celulares) formando estruturas organizadas denominadas de microfibrilas (CHAN, 2012).

Extraída das plantas em geral, as fibras vegetais são fontes biodegradáveis mais abundantes e de baixo custo no mundo (ABDUL KHALIL; BHAT; YUSRA, 2014). A celulose, principal componente, consiste de homopolissacarídeo de cadeia linear de unidades repetidas constituída por dois anéis de anidroglicose, de fórmula geral  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , unidos entre si através de um oxigênio covalentemente ligado a C1 de um anel de glicose e C4 do anel adjacente (ligações 1→4), chamada de ligações glucosídicas  $\beta$  1→4 (MOON et al. 2011).

Em relação à estrutura química, a celulose pode se apresentar em diferentes formas (polimorfismo). As redes de ligações produzidas pelas pontes de hidrogênio podem variar dando origem a diferentes estruturas cristalinas tais como: a celulose I (celulose nativa); celulose II (celulose regenerada) e celulose III<sub>1</sub>, III<sub>2</sub>, IV<sub>1</sub> e IV<sub>2</sub>. Segundo Siqueira, Bras e Dufresne (2010) existem duas formas cristalinas da celulose nativa, podendo ser do tipo I $\alpha$  e I $\beta$  que pode ser obtidas de diferentes fontes naturais incluindo algodão, rami, sisal, linho dentre outras (MOON et al. 2011).

Durante o desenvolvimento da parede celular, a deposição de elementos (compostos orgânicos) ocorre de forma organizada formando estruturas semelhantes a feixes denominados microfibrilas. O número destas cadeias celulósicas pode variar entre 20 e 200 unidades, quanto à orientação, além de depender da fonte, por exemplo no algodão, está na forma helicoidal e no rami está na forma linear (TSOUMIS, 1991).

Componente estrutural de base da celulose, as microfibrilas são formadas durante a biossíntese, possuem diâmetros que variam de 2 a 20 nm (LU; ASKELAND;

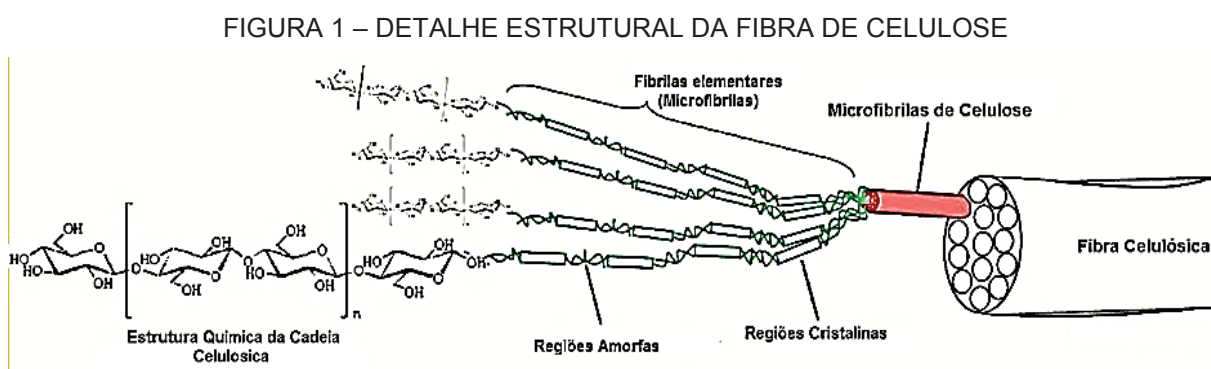


DRZAL, 2008; LAVOINE et al. 2012). Estruturada em grupos de aproximadamente 40 moléculas de celulose, estas formam unidades menores denominadas fibrilas elementares com diâmetro em torno de 3 a 5 nm e comprimento que pode variar entre 10 e 30  $\mu\text{m}$  (MOON et al. 2011).

Quanto à constituição das fibrilas, elas são formadas por resíduos das cadeias de poli- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucosil que se juntam, estas se constituem por um fio longo com feixe de moléculas lateralmente estabilizados por ligações de hidrogênio intermoleculares (STENSTAD et al. 2008; MOON et al. 2011).

Deste modo, o arranjo físico das moléculas de celulose (Figura 1) inicia pela fibrila elementar, conhecido como filamento (franja) micelar, microfibrilas, fibrilas e termina nas fibras de celulose, ou seja, um conjunto de fibrila elementar forma as microfibrilas, estrutura básica da parede celular sendo a menor unidade da cadeia celulósica com 20 a 50 nm de diâmetro e alguns micrometros de comprimento (LAVOINE et al. 2012).

A celulose é um polímero semicristalino compreendida por regiões cristalinas ordenadas e região amorfa desordenada dentro da microfibrilas, onde se considera que a molécula individual de celulose passa por várias partes cristalinas e amorfas (Figura 1) de acordo com a teoria das micelas de franjas (SHMULSKY; JONES, 2011).



FONTE: Adaptado de LAVOINE, et al. (2012).

O grau de cristalinidade da celulose é geralmente entre 40 e 70%, isso depende da origem e do método de isolamento (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). Seu grau de polimerização varia dependendo da fonte, por exemplo, em madeiras são em torno de 10.000, em algodão 20.000 e na valônia (alga) 44.000. Contudo o método de isolamento e purificação pode alterar, por exemplo na polpa kraft branqueada chega somente até 1000 (WERTZ; MERCIER; BÉDUÉ, 2010).

Devido à sua estrutura molecular, possui diversas propriedades, dentre elas estão a hidrofiliabilidade, insolubilidade em água e a maioria dos solventes orgânicos, degradabilidade e quiralidade (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

### 1.2.2 Processos de polpação

A polpação é o procedimento que tem como finalidade principal a conversão dos materiais lignocelulósicos em fibras celulósicas. Os processos de polpação, no qual são separados os elementos macromoleculares, podem ser mecânicos, térmicos, químicos (BAJPAI, 2012) e biológico (FUKUZUMI, 2009) ou a combinação destes (AHMED et al. 1998; BAJPAI, 2012), sendo que a sua escolha é determinada com vistas a utilização do produto final (KOKTA; AHMED, 1992).

#### 1.2.2.1 Polpação Organosolv

O processo Organosolv se baseia no cozimento da biomassa lignocelulósica com o solvente orgânico em temperaturas que variam desde a temperatura de refluxo do solvente até mais elevadas em sistemas pressurizados. Algumas vantagens se destacam em relação aos processos convencionais, tais como:

- Ausência de problemas de poluição ambiental causado por odores (YOUNG; AKHTAR, 1998; LAVARACK et al. 2005);
- Recuperação das hemiceluloses que se apresentam menos degradadas (RODRÍGUEZ; JIMÉNEZ, 2008; OLIVEIRA et al. 2013);
- Elevadas taxas de deslignificação e isolamento da lignina numa forma mais pura (SRIDACH, 2010; CYBULSKA et al. 2015);
- Elevados rendimentos se comparados aos processos sulfito e *Kraft* (SHATALOV; PEREIRA, 2008);
- Recuperação do solvente por evaporação e destilação, sendo este reciclado no processo (SOARES; RUSSELL, 2007; GONZÁLEZ et al. 2008; KUMAR et al. 2009).

Tais vantagens se integram perfeitamente aos atuais princípios de biorefinaria (GARCIA et al., 2011; LAURE et al. 2014; POSTEK; POSTER, 2017).

O processo de polpação Organosolv utiliza uma ampla variedade de solventes orgânicos tais como o metanol, etanol, propanol, butanol, isobutanol, álcool benzílico dentre outros (JOHANSSON; AALTONEN; YLINEN, 1987, AZIZ; SARKANEN, 1989; MUURINEN, 2000). Dentre os solventes orgânicos mais usados estão o metanol, a acetona, o etilenoglicol, trietilenoglicol, o álcool tetrahidrofurfurílico, o ácido acético e o fórmico (AKGUL; KIRCI, 2009, KUMAR et al. 2009). Contudo, devido ao baixo custo, disponibilidade e a facilidade de recuperação, o etanol e o metanol são os mais utilizados (SRIDACH, 2010).

#### 1.2.2.2 Polpa Organosolv Alcalina

O desenvolvimento de tecnologias alternativas para produção de polpa utilizando solventes orgânicos e água como agentes deslignificantes iniciou na década de 30 com Kleinert e Thayantal (1931-1932), a partir de então surgiram diversas variações do processo Organosolv que incluía a adição de diferentes tipos de catalizadores e agentes alcalinos - elementos capazes de produzir polpas celulósicas com qualidade e economia com mínimos impactos ambientais (HERGERT, 1998; SARKANEN, 1990; JIMÉNEZ et al. 2002).

Os catalisadores utilizados nos processos organosolv incluem ácidos minerais (ácido clorídrico, sulfúrico, ácido bromídrico) e ácidos orgânicos (ácido fórmico, acético, propiônico, oxálico, málico, salicílico, succínico, nicotínico, benzóico, cítrico, ftálico), sais (cloreto de alumínio, boro flúor, cálcio e magnésio cloretos, sulfatos e nitratos, sulfitos, sulfuretos) e vários outros álcalis como o hidróxido de sódio, amônio e antraquinona (RODRÍGUEZ; JIMÉNEZ, 2008).

Diferente dos processos convencionais (sulfito e *kraft*), os processos organosolv alcalinos não permitem a rápida lavagem da polpa em água, devido à reprecipitação da lignina sobre a polpa celulósica (AZIZ; SARKANEN, 1989). Sua dissolução inicia-se na lamela média e termina na parede celular (BENDZALA; KOKTA, 1995), resultado da hidrólise de ligações do tipo éter, como as  $\alpha$ -O-4 e  $\beta$ -O-5 da macromolécula de lignina (SARKANEN, 1990).

O processo organosolv alcalino atualmente é a técnica predominante para extração de lignina de materiais lignocelulósicos como resíduos da agroindústria tais como o bagaço da cana-de-açúcar, a palha do trigo, além das fibras naturais como cânhamo, sisal, rami, dentre outros (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011).

São considerados tecnologias sustentáveis e de baixo impacto, pois produzem pequenas quantidades de resíduos sólidos no processo, além de utilizar menores quantidades de água e poucos elementos dissolvidos no líquido residual devido à possibilidade de recuperação desses elementos, resultando em baixos impactos no meio ambiente, além de degradarem menos os carboidratos e promoverem a dissolução e redução das reações de condensação da lignina (SARKANEN, 1990). Todas essas vantagens compõem perfeitamente os princípios da biorefinaria (BORAND; KARAOSMANOGLU, 2014).

### 1.2.3 Rami (*Boehmeria nivea*)

A planta do rami é considerada uma das mais antigas, muito antes da introdução do algodão, ele era uma das principais fornecedoras de fibras do extremo oriente, de onde se originou. Na história do Egito, há relatos de tecido feitos de rami que envolviam as múmias dos faraós durante o período de 5.000 a 3.000 a.C., na China, era cultivado a séculos sob o nome de *Tschou-ma* (KOZLOWSKI; RAWLUK; BARRIGA-BEDOYA, 2005). Espécie monoica perene do gênero *Boehmeria*, ela é um membro da ordem *Urticaceae* próximas ao gênero da urtiga, no entanto se difere destas pela ausência de pêlos urticantes, pertencente ao grupo de culturas de fibras liberianas (KOZLOWSKI; RAWLUK; BARRIGA-BEDOYA, 2005; MITRA et al. 2014).

Algumas espécies apresentam interesse comercial, no Brasil a principal é a *Boehmeria nivea*, também conhecida como rami branco e de menor importância o *Boehmeria utilis* ou rami verde (FORNAZIERI JUNIOR, 1991).

As primeiras plantas introduzidas no Brasil foram em Santa Catarina em 1884, contudo o apogeu do seu desenvolvimento industrial ocorreu em 1950 na região norte do Paraná, período em que o país se tornou o maior produtor mundial por conta da escassez do produto em todo mundo devido à II Guerra Mundial (FORNAZIERI JUNIOR, 1991). No entanto, a ramicultura vem diminuindo drasticamente nas últimas décadas devido à falta de visão empresarial para a sua exploração econômica e incentivo governamental para sua expansão, isso tem colocado essa cultura no rol das espécies ameaçadas de extinção no Brasil (OLIVEIRA, 1996).

### 1.2.3.1 Características anatômicas das fibras do Rami

Segundo Hearle (1963) as fibras do rami têm como características a cor branca brilhante e sedosa, as superfícies são ásperas e se distingue por pequenos sulcos, estrias e profundas fissuras, facilmente identificadas pela parede celular grosseira e espessa, falta de torção em sua superfície. Sua dimensão é bastante variada, suas células têm o comprimento médio entre 120 a 150  $\mu\text{m}$ , podendo chegar até 620  $\mu\text{m}$  e o diâmetro médio varia entre 40 a 60  $\mu\text{m}$ , podendo chegar a 126  $\mu\text{m}$  (BLACKBURN, 2005; BRINK, 2011). Com formas hexagonais ou ovais planas (Figura 2) afunilando para extremidades arredondadas, o diâmetro do lume varia entre 0.06 a 0.904mm, finura 4.6 a 6.4  $\mu\text{m}$  (ANGELINI et al. 2000; BATRA, 2007). Dispostas em feixes ligados por gomas e pectinas, as fibras do rami apresentam parede celular secundária espessa indicando alto teor de celulose e um lume bem definido, às vezes colapsado (MORTON; HEARLE, 1993). Segundo Angelini et al. (2000) a espessura dessas paredes pode variar entre 10 e 25 $\mu\text{m}$ . As células individuais das fibras de rami, observadas transversalmente, em grande parte são achatadas e tem forma irregular, paredes espessas com estrias longitudinais na superfície (Figura 2) (ANGELINI et al. 2000; BRINK, 2011).

FIGURA 2 – IMAGENS DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS FIBRAS DE RAMI POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA



FONTE: ANGELINI et al. (2000).

Em análises mais detalhadas das estrias longitudinais, regiões em que aparecem rachaduras ou fissuras, Batra (2007) esclarece que são dobras de deslocamento ou compressões na continuidade linear das fibrilas na parede secundária. Algumas evidências sugerem que tais estruturas (estrias) são semelhantes às pontoações da fibra da madeira, local no qual os nutrientes são



conduzidos para as células do parênquima adjacentes, durante o período em que a fibra é um membro funcional da haste da planta.

#### 1.2.3.2 Uso e aplicações das fibras do Rami

Dentre as variedades de fibras naturais comerciais, o rami se destaca como uma planta fibrosa com excepcionais qualidades, utilizada em diversos setores da indústria para fabricação de diversos produtos.

Nos usos técnicos, suas fibras são empregadas para a fabricação de fios para tirante de paraquedas, mangueiras de alta pressão, tipos especiais de cordoalhas marítimas, fios especiais para teares, para indústria de calçados, couro e selaria, barbantes, cordas, cordões, artigo de pesca, papéis especiais para cigarro e moeda, filtros de ar condicionado, lonas, tapeçaria fina, forros de chapéus e vestuário, bandagem, atadura, tecido para roupas cirúrgicas, mangueiras contra incêndio e camisas incandescentes de lampiões (BENATTI JUNIOR, 1988; BLACKBURN, 2005; SEN; REDDY, 2011; SINGH, 1996; MATHER; WARDMAN, 2011).

Com diversas características notáveis como de origem natural, renovável, sustentável, baixo custo, biodegradável, baixa densidade, não abrasiva, elevada resistência mecânica e térmica, além de ser um recurso abundante e disponível na natureza, suas fibras têm sido adicionadas a outros materiais com o propósito de melhorar as propriedades, dando origem a diversos tipos de materiais compósitos (ROMANZINI et al. 2012; DU; YAN; KORTSCHOT, 2014; SIMONASSI et al. 2017; BRAGA et al. 2018).

#### 1.2.4 Nanopartículas de celulose e processos obtenção

As nanopartículas de celulose são materiais que podem ser obtidos de diferentes fontes como das plantas, algas, tunicatas e das bactérias (MOON et al. 2011). Nas plantas, ela é extraída das paredes celulares das fibras com baixos índices de lignina, sendo a celulose seu principal componente para produção de nanopartículas, pois ela é a responsável pelas propriedades mecânicas devido à elevados módulos de resistência e grau de cristalinidade (SEHAQUI et al. 2011). Para Siqueira, Brás e Dufresne (2010), as nanopartículas de celulose estão divididas em

duas grandes famílias sendo a primeira os nanocristais de celulose ou celulose nanocristalina e a segunda as celuloses microfibriladas ou nanofibras de celulose.

Com dimensões nanométricas, inúmeras pesquisas têm se dedicado a investigar novas tecnologias e processos para o isolamento e aplicação desse nanomaterial (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

As Nanofibras de celulose (NFC), produto obtido do processamento de fibras celulósicas, têm sido utilizadas como fonte para o desenvolvimento de materiais de base biológica com alto desempenho (DUFRESNE, 2013). O NFC possui muitas propriedades interessantes e úteis, como transparência óptica, baixo peso, condutividade elétrica, isolamento térmico e resistência mecânica (FLAUZINO NETO et al. 2013; KAFY et al. 2017; SUN et al. 2018; HOU; XU; LI, 2018).

Nas últimas décadas, as tecnologias para a produção de NFC foram melhoradas, assim como novas matérias-primas foram descobertas (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). O NFC pode ser produzido por processos mecânicos, biológicos e químicos. Suas características, como morfologia e propriedades mecânicas, variam essencialmente em função da fonte e do processo de produção (CHIRAYIL; MATHEW; THOMAS, 2014; MOON et al. 2011).

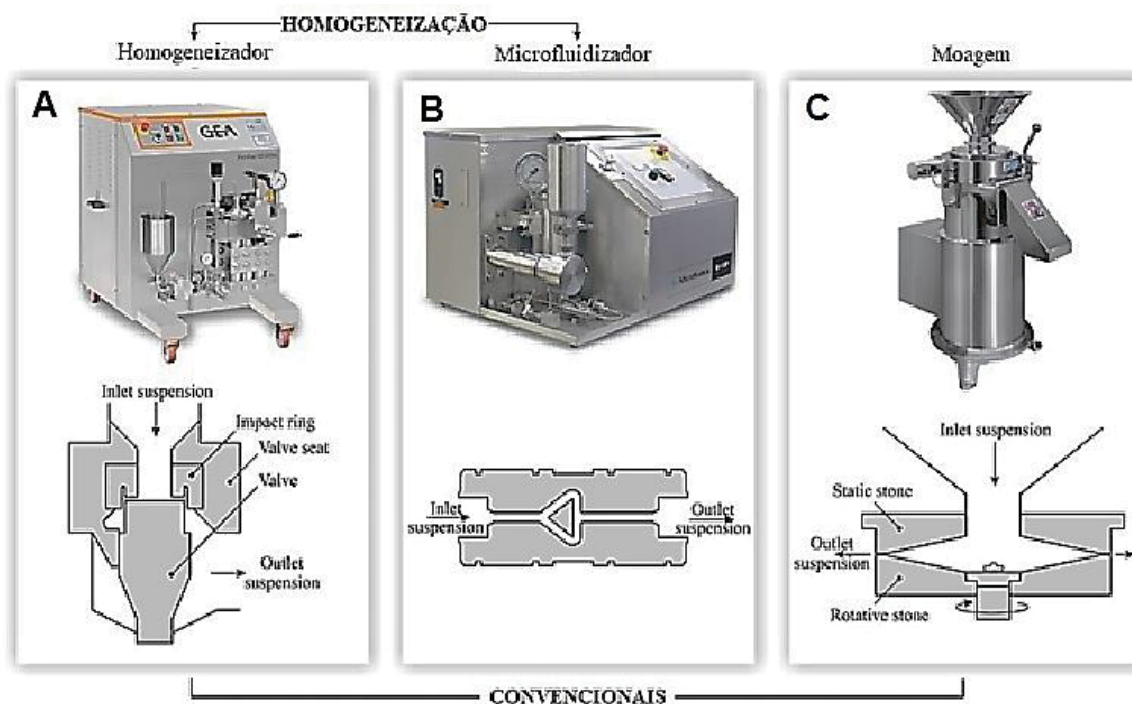
Entre as tecnologias para a produção de NFC, o processo mecânico por moagem ultrafina tem sido considerado uma alternativa eficiente e de baixo custo, principalmente devido à ausência de produtos químicos (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

#### 1.2.4.1 Processos mecânicos para obtenção de Nanofibras de Celulose

As primeiras iniciativas para o desenvolvimento da obtenção de celulose em escala nanométrica foi com Turbak, Snyder e Sandberg (1983) e Herrick et al. (1983) na ITT Rayonier Inc., USA, utilizando polpas celulósicas de madeira de baixa densidade em tratamentos mecânicos com homogeneizador de alta pressão (ANKERFORS, 2012). Atualmente existem diversas técnicas para a produção de NFC pelo processo mecânico, entretanto, as mais difundidas são a homogeneização (homogeneizador e Microfluidizador) (Figura 3-A e B) e a moagem de fricção ultrafina (Figura 3-C) (KALIA et al. 2014; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016), técnicas que tem demonstrado eficiência para a delaminação da parede celular das

fibras, e que não requer nenhum produto químico envolvido no processo (PACAPHOL; AHT-ONG, 2017).

FIGURA 3 – EQUIPAMENTOS PARA PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE POR PROCESSOS MECÂNICOS CONVENCIONAIS



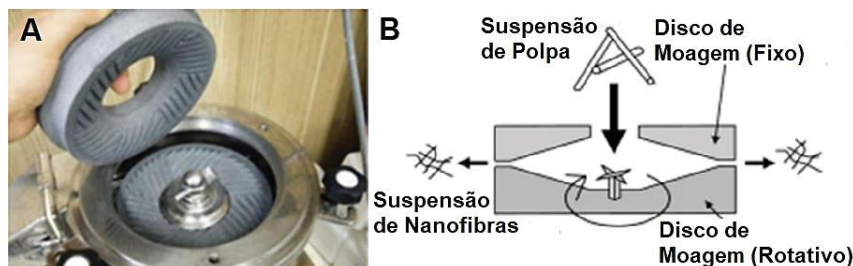
FONTE: Adaptado de NECHYPORCHUK, BELGACEM e BRAS (2016).

#### 1.2.4.2 Fibrilação mecânica por moagem ultrafina

A moagem de fricção ultrafina - processo mecânico usado na produção das NFC, comumente utiliza equipamentos como o moinho *Supermasscolloider da Masuko Sangyo Co. Ltd., Japan* (Figura 3-C). O equipamento é dotado de dois discos com formato cônico de 150mm de diâmetro de carbeto de silício com diversos sulcos para o fluxo do material (Figura 4 – A), sendo um disco fixo na parte superior e outro móvel na parte inferior com abertura ajustável, por força de cisalhamento entre os discos sobre a parede celular, as nanofibrilas são individualizadas por efeito de delaminação (Figura 4 – B) (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). Taniguchi e Okamura (1998) e Abe, Ywamoto e Yano (2007), investigaram a produção de NFC de diferentes fontes pelo processo mecânico de moagem ultrafina com 10 passes no moinho, em seus experimentos obtiveram NFC com diâmetros entre 20-90nm. Utilizando esse mesmo processo, várias pesquisas têm relatado investigações

com diferentes materiais com alterações de parâmetros (JONOOBI, MATHEW; OKSMAN, 2012; WANG; ZHANG, 2013; BERGLUND et al. 2016).

FIGURA 4 - DISCOS DE CARBETO DE SÍLCIO DO MOINHO *SUPER MASSCOLLOIDER* MASUKO SANGYO (A) E O SEU ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO (B)



FONTE: Adaptado de KALIA et al. 2014).

#### 1.2.5 Potencial de aplicação das Nanofibras de celulose

Com amplas aplicações, as NFC estão presente em diversas áreas tais como biomédicas e saúde (NALIB et al. 2017), farmacêutica (PACHUAU, 2017), química (DE FRANCE, HOARE; CRANSTON, 2017), engenharia de produtos (KIZILTAS et al. 2014), eletrônica (SABO, et al., 2016), catalizadores para biodiesel (EL-NAHAS et al., 2017), aerogéis (HEES et al., 2017), materiais compósitos (KUMODE, et al., 2017), e filmes inteligentes para embalagens de alimentos (MISSIO et al. 2018).

#### 1.2.6 Biopolímeros

Os biopolímeros são basicamente todos materiais poliméricos que tem a capacidade de degradar por meio de ação enzimática ou por decomposição química na presença de organismos vivos como as bactérias e fungos (FOMIN; GUZEEV, 2001).

Para sua manufatura os principais componentes são as fontes renováveis de carbono, geralmente carboidratos derivados de plantios comerciais em larga escala e que possuem tecnologia de produção como a cana-de-açúcar, milho, batata, trigo ou de óleo vegetal extraído de culturas como a soja, o girassol, o algodão, amendoim (ZUIN; RAMIN, 2018). Além das culturas tradicionais, os resíduos do processamento da agroindústria (DAHIYA et al. 2018) vem ganhando espaço para o seu aproveitado

em vários setores da economia para fabricação de diversos produtos (IKPAMBESE; GUNDU; TULEUN, 2016; CAZÓN et al., 2018).

Com vista no aproveitamento destas matérias-primas, diversas pesquisas para a obtenção e melhoramento de matrizes poliméricas biodegradáveis têm sido relatadas na literatura como amido (MUTHURAJ, MISRA; MOHANTHY, 2018), casca da soja (LI et al. 2016), amido de mandioca (RIYAJAN, 2015) e bagaço de cana-de-açúcar (GETACHEW; WOLDESENBET, 2016). Dentre as várias matérias-primas disponíveis na agroindústria, a cana-de-açúcar se destaca por possuir um dos melhores aproveitamentos como fonte de carbono, pois seus resíduos (bagaço e palha) podem ser utilizados para a geração de energia na operação da planta de produção (SANTOS et al. 2012). Desse modo, a viabilidade econômica da produção de açúcar e álcool poderia ser ainda mais otimizada se agregasse valor aos resíduos oriundos do processo de produção (SANTOS et al. 2012). Assim, o aproveitamento do resíduo iria reduzir os custos além de diminuir os impactos ambientais.

De acordo com Lora e Andrade (2009), no Brasil são 325 indústrias sucroalcooleiras que processam 426,6 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano, gerando 121,15 milhões de toneladas de bagaço. A média de produtividade da cana-de-açúcar é de 85 toneladas por hectare, sendo que para cada tonelada processada gera 140 kg de bagaço e 140 kg de palha em base seca, ou seja, 12 toneladas de palha e 12 toneladas de bagaço (SANTOS et al. 2014). Desse modo, o uso do bagaço não depende da ampliação de áreas agrícolas ou substituição de culturas alimentares, pelo contrário, é a sustentabilidade ambiental, econômica e social envolvendo a indústria sucroalcooleira, favorecendo a competitividade de seus produtos (LOPES, 2010).

#### 1.2.6.1 Polihidroxibutirato (PHB)

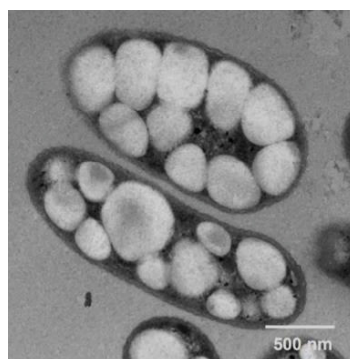
Dentre os polímeros biodegradáveis, também denominados como polímeros “verdes” estão os biopolímeros bacterianos, classes especiais de materiais produzidos a partir de matérias-primas naturais e renováveis (alcoolquímica, sucroquímica e oleoquímica) e do metabolismo natural de várias espécies de bactérias, gerando polímeros similares aos sintetizados a partir do petróleo (BONEBERG et al. 2016).

Os polihidroxialcanoatos (PHAs), termo usado para indicar a família de poliésteres bacterianos, ou seja, polímeros obtidos por meio de microrganismos, para

sua produção utilizam vários substratos de carbono incluindo o bagaço da cana-de-açúcar (TELLES; SARAN; TREVISOLLI, 2011; MUTHURAJ; MISRA, MOHANTHY, 2018). Dentre os membros da família dos PHAs, o Polihidroxibutirato (PHB) e o Polihidroxivalerato-co-hidroxivalerato (PHBV) são os mais comuns.

Entretanto, manipulações genéticas com bactérias em larga escala, como por exemplo, o microrganismo *Alcaligenes eutrophus* (Figura 5), transformaram o Polihidroxibutirato no polímero mais popular (LENZ; MARCHESSAULT, 2005).

FIGURA 5 – IMAGEM DE GRÃOS DE POLIHIDROXIBUTIRATO NO INTERIOR DA CELULA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO



FONTE: PORTER e YU (2011)

Sua produção é feita pelo armazenamento de pequenos grânulos amorfos intracelulares (0,2-0,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro) que podem ser extraídos através da purificação por diversos processos (PORTER; YU, 2011). Para o PHB, objeto deste estudo, a extração e purificação do polímero acumulado dentro dos microrganismos (bactérias) é feito com um solvente orgânico o álcool (Propionato de Isoamila), que quebra a parede celular das bactérias liberando os grânulos do biopolímero. Este processo não provoca danos ao meio ambiente quando descartado, servindo até mesmo como adubo orgânico nas lavouras de cana de açúcar (NASCIMENTO, 2001; PRADELLA, 2006; SILVEIRA, 2012). Segundo o engenheiro de materiais e coordenador do Programa de Pesquisa Inovativa em Pequenas Empresas (PIPE) da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo- FAPESP, Jeffer Fernandes do Nascimento “...com 3 quilos de açúcar, obtém-se 1 quilo de plástico biodegradável”, (SILVEIRA, 2012).

De acordo com Bastos (2007) a sua decomposição não produz efeitos tóxicos e em ambientes microbiológicos ativos se degradam em curtos períodos de tempo. A



*American Society of Testing and Material* estabelece que materiais biodegradáveis são aqueles:

capaz de sofrer decomposição em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa em que o mecanismo predominante é a ação enzimática de microrganismos, que pode ser medida por testes padronizados, em um período de tempo especificado, refletindo a condição de disposição disponível. ASTM-D5488-84d

O PHB pode ser utilizado na fabricação de embalagens para higiene, limpeza, cosméticos e produtos farmacêuticos, vasilhames para fertilizantes e defensivos agrícolas, vasos para mudas e outros produtos injetáveis (COUTINHO et al. 2004). Como poliéster termoplástico, ele pode ser extrudado e moldado por processamento convencional, o que possibilita a sua aplicação em produtos como recipientes, produtos descartáveis (BUCCI; TAVARES; SHELL, 2007). Também pode ser usado na produção de artefatos mais flexíveis, tais como, frascos de xampu ou materiais que necessitam do processo de extrusão por sopro, como é o caso dos sacos plásticos (PRADELLA, 2006).

Tem a capacidade de degradar hidroliticamente, o que diferencia da maioria dos polímeros biodegradáveis disponíveis que são tipicamente sensíveis a luz, a umidade ou são solúveis em água (ALVES et al. 2017). Assim, devido a sua biocompatibilidade é naturalmente absorvido pelo organismo humano, sendo possível o seu emprego na área médica-farmacêutica na produção de fios de sutura, próteses ósseas e cápsulas que liberam gradualmente fármacos e medicamentos pela corrente sanguínea (*drug delivery*) (CESARE et al. 2009).

A primeira menção na literatura sobre o PHB foi em 1901, contudo, informações mais detalhadas surgiram em 1925 com Maurice Lemoigne. Segundo Lee et al. (1995) e Suriyamongkol et al. (2007) ele teria observado por meio de microscopia, inclusões dentro do fluido citoplasmático bacteriano semelhante a grânulos, não solúveis contendo diversos ácidos, nele observou atividades ópticas, ponto de fusão, variações de peso molecular, autólise e solubilidade, material semelhante a poliéster.

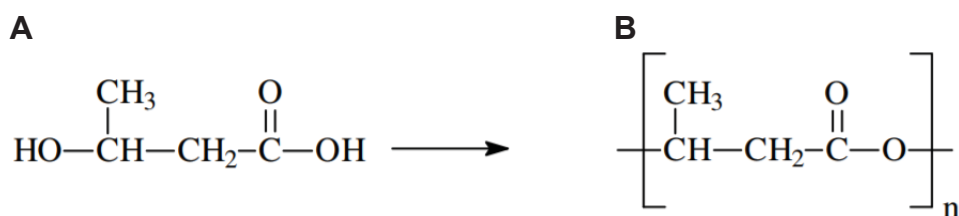
O PHB é um polímero natural, um tipo de homopolímero alifático biodegradável composto de monômeros de quatro átomos de carbono (SANTOS, 2018), solúvel em alguns solventes orgânicos e insolúvel em água (STEINBÜCHEL; FÜCHTENBUSCH, 1998; WONG et al. 2002). Tem fórmula química empírica



(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, que corresponde em peso a 55,81% de carbono, 7,03% de hidrogênio e 37,16% de oxigênio (DAWES; SENIOR, 1973). O PHB não é tóxico, na sua degradação produz ácido 3-hidroxibutírico, um dos constituintes do sangue humano, o que o torna um produto biocompatível, ou seja, facilmente assimilado pelo organismo humano podendo ser empregado nas áreas médicas e farmacêutica (BOHMERT et al. 2002; ASRAR; HILL, 2002; MAITI; BATT; GIANNELIS, 2007).

A estrutura molecular do monômero ácido-3-hidroxibutírico e do polímero Polihidroxibutirato estão representados na figura 6.

FIGURA 6 - ESTRUTURA MOLECULAR DO ÁCIDO-3-HIDROXIBUTÍRICO (A) E DO POLIHIDRÓXIBUTIRATO (B)



FONTE: BUCCI, 2003

Possui características como ponto de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de transição vítrea semelhantes ao polipropileno (PP) (MOUSA; DONG; DAVIES, 2016). Entretanto, o PHB exibe alguns problemas estruturais, principalmente em suas propriedades mecânica e térmicas, que podem ser melhorados com a adição de materiais de reforço, como exemplo, a nanocelulose, que é também biodegradável (ANGELINI et al. 2016).

### 1.2.7 Nanocompósitos e bionanocompósitos

Considerados como uma nova geração de materiais híbridos e nanoestruturados, os nanocompósitos poliméricos vêm sendo estudados há algumas décadas, atualmente são definidos como matrizes poliméricas que contém cargas reforçantes com dimensões até 100 nanômetros (KAMEL, 2007). Ao contrário dos compósitos tradicionais, são necessárias apenas pequenas quantidades de nanocargas para alcançar elevadas propriedades mecânicas (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). Os constituintes dos nanocompósitos podem ser de fontes

orgânicas e inorgânicas (ESTEVEES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004).

Diferentemente dos nanocompósitos, os bionanocompósitos são materiais que tem em sua base, matrizes poliméricas biodegradáveis associadas a nanoreforços de origem biológica (BHAT et al. 2017; ARORA; BHATIA; ATTRI, 2018). Dentre os diversos tipos de nanopartículas utilizadas como nanoreforços, a nanocelulose tem sido utilizada nos diversos tipos de matrizes poliméricas biodegradáveis a fim de alcançar melhores desempenhos e ampliação de utilização. Iwatake, Nogi e Yano (2008) produziram bionanocompósito à base de Políácido láctico e NFC para melhorar as propriedades mecânicas das folhas de papel, Santos e Tavares (2015) elaboraram bionanocompósito à base Políácido Láctico/Ácido Láctico-co-Glicólico, Nanocristais de Celulose e Sílica Organofílica com o objetivo de melhorar as resistência de filmes, Castro-Mayorga et al. (2018) obtiveram bionanocompósito a partir de nanopartículas de Prata e Polihidroxibutirato para aplicações antimicrobianas, Díez-Pascual e Díez-Vicente (2014) elaboraram bionanocompósito à base Polihidroxibutirato e óxido de zinco para melhorar as propriedades mecânicas, de barreiras e antibacteriana.

No entanto, há diversos desafios e obstáculos para serem superados para que as nanocelulose desempenhem o máximo do seu potencial, isso inclui eficientes técnicas de incorporação nas matrizes, uso de aditivos e dispersores para melhorar a interface entre a matriz e a nanocelulose, além de métodos mais adequados de processamento deste material (ARZA et al. 2015; ; SANTOS; IULIANELLI; TAVARES, 2016).

## REFERÊNCIAS

- ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, S. I. H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15nm from wood. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 3276–3278, 2007. <http://doi.org/10.1021/bm700624p>
- ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; YUSRA, I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**. v. 87, n. 2, p. 963-979, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.078>
- AHMED, A.; SCOTT, G. M.; AKHTAR, M.; MYERS, G. C. Biokraft pulping of Kenaf and its bleachability in: North American Nonwood Fiber Symposium. **Tappi Press**. Atlanta. GA. p. 231-238, 1998.
- AKGUL. M.; KIRCI. H. An environmentally friendly organosolv (ethanol-water) pulping of poplar wood. **Journal of Environmental Biology**. v. 30, n. 5, p.735-740, 2009.
- ALVES, M. I.; MACAGNAN, K. L.; RODRIGUES, A. A., ASSIS, D. A. de. et al. Poly(3-hydroxybutyrate)-P(3HB): review of production process technology. **Industrial Biotechnology**, v.13, n. 4, 2017. <https://doi.org/10.1089/ind.2017.0013>
- ANGELINI. L. G.; LAZZERI. A.; LEVITA G.; FONTANELLI. D. et al. Rami (*Bohemeria nivea* (L) Gaud.) and Spanish Brom (*Spartium Junceum* L.) fibre for composite materials: agronomical aspects, morphology and mechanical properties. **Industrial Crops and Products**. v. 11, n. 2, p. 145-161, 2000. [http://doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00059-X](http://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00059-X) .
- ANGELINI, S.; CERRUTI, P.; IMMIRZI, B.; SCARINZI, G. et al Acid-insoluble lignin and holocellulose from a lignocellulosic biowaste: biofillers in poly(3-ydroxybutyrate). **European Polymer Journal**, v. 76, p. 63–76, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.024>
- ANKERFORS, M. **Microfibrillated cellulose: Energy-efficient preparation techniques and Key properties**. 57f. Tese. KTH Royal Institute of Technology School of Chemical Science and Engineering, Department of Fibre and Polymer Technology, Stockholm, Sweden, 2012.
- ARORA, B.; BHATIA, R.; ATTRI, P. Bionanocomposites: Green materials for a sustainable future. **New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation**. n. 28, p. 699-712, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811033-1.00027-5>
- ARZA, C. R.; JANNASCH, P.; JOHANSSON, P.; MAGNUSSON, P. et al. Effect of additives on the melt rheology and thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid]. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 132, n. 41836, 2015. <https://doi.org/10.1002/app.41836>

ASRAR, J.; HILL, J. C. Biosynthetic processes for linear polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 3. n. 83, p. 457-483, 2002.  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.2253>

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, n. 56, p. 111-112, 2004.

AZIZ, S.; SARKANEN, K. V. Organosolv pulping. A review. **TAPPI Journal**. v. 72, n. 3, p. 169-175, 1989.

BAJPAI, P. Brief description of the pulp and paper making process. Chapter 2. **Biotechnology for Pulp and Paper Processing**. New York: Springer-Verlag eds. p. 7-11, 2012.

BASTOS, V. S. Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos. **Revista do BNDES**, v. 14, n. 28, P. 201-234, Rio de Janeiro, dez. 2007. Disponível em:< [https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/11834/2/RB%2028%20Biopol%C3%ADmeros%20e%20Pol%C3%ADmeros%20de%20Mat%C3%A9rias-Primas%20Renov%C3%A1veis%20Alternativos%20aos%20Petroqu%C3%ADmicos\\_P\\_BD.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/11834/2/RB%2028%20Biopol%C3%ADmeros%20e%20Pol%C3%ADmeros%20de%20Mat%C3%A9rias-Primas%20Renov%C3%A1veis%20Alternativos%20aos%20Petroqu%C3%ADmicos_P_BD.pdf)>. Acesso em: 10 Jul. 2018.

BATRA, S. K. Other long vegetable fibers: Abaca, Banana, Sisal, Henequen, Flax, Ramie, Hemp, Sunn and Coir. Chapter 8. **Handbook of Fiber Chemistry** In: Lewin. M. ed. CRC Press. Boca Raton. 3<sup>rd</sup> ed. p. 405–452, 2007.

BENATTI JUNIOR. R. **RAMI: Planta Têxtil e Forrageira**. São Paulo: Ed.Nobel.1988.

BENDZALA, J.; KOKTA, B. V. Optimization and fundamentals of hight-yield pulping with ethanol. **Wood Science and Technology**, v. 29, n. 6, p. 467-479, 1995.  
<https://doi.org/10.1007/BF00194205>

BERGLUND, L.; NÖEL, M.; AITÖMAKI, Y.; ÖMAN, T. et al. Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues: Efficiency and nanofiber characteristics. **Industrial Crops and Products**, v. 92, p. 84-92, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.003>

BHAT, A. H.; DASAN, Y. K.; KHAN, I.; JAWAID, M. Cellulosic Biocomposites: Potential Materials for Future in: Green Energy and Technology. Book serie (GREE) **Green Bionanocomposites: Design and Applications**. Ed. Spring, 2017.  
[http://doi.org/10.1007/978-3-319-49382-4\\_4](http://doi.org/10.1007/978-3-319-49382-4_4)

BLACKBURN, R. S. **Biodegradable and sustainable fibres**. Cambridge: Woodhead Publishing Series in Textiles. n. 47. The Textile Institute. 2005.

BOHMERT, K.; BALBO, I.; STEINBÜCHEL, A.; TISCHENDORF, G. et al. Constitutive expression of the  $\beta$ -ketothiolase gene in transgenic plants. A major obstacle for obtaining polyhydroxybutyrate-producing plants. **Plant Physiology**, v. 128, n. 4, p. 1282-1290, 2002.

BONEBERG, B. S.; MACHADO, G. D.; SANTOS, D. F.; GOMES, F. et al. Biorefinery of lignocellulosic biopolymers. **Revista Eletrônica Científica da UERGS**, v. 2, p. 79-100, 2016. <http://dx.doi.org/10.21674/2448-0479.21.79-100>

BORAND, M.; N. KARAOSMANOGLU, F. Effects of organosolv pretreatment conditions for lignocellulosic biomass in biorefinery applications: A review. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10. ID: 033104. <https://doi.org/10.1063/1.5025876>

BRAGA, F. de O.; MILANEZI, T. L.; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L. et al. Ballistic comparison between epoxy-ramie and epoxy-aramid composites in multilayered armor systems. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 7, n. 4, p. 458, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.06.018>

BRINK, M. *Boehmeria nivea* (L.) Gaudich. Brink. M. and Achigan-Dako. E.G. (Editors). **PROTA (Plant Resources of Tropical Africa)**. Wageningen. Netherlands. 2011. Disponível em: <<http://www.prota4u.org/search.asp>>. Acesso em: 27 jan. 2018.

BUCCI, D. Z. **Avaliação de embalagens de PHB (Poli (Ácido 3-hidróxibutírico)) para alimentos**. 2003. 146f. Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, SC, 2003.

BUCCI, D. Z.; TAVARES, L. B. B.; SELL, I. Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. **Polymer Testing**, v. 26, p. 908–915, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.06.013>

CASTRO-MAYORGA, J. L.; FREITAS, F.; REIS, M. A. M. et al. Biosynthesis of silver nanoparticles and polyhydroxybutyrate nanocomposites of interest in antimicrobial applications. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 108, p. 426-435, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.007>

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p.136-148, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.009>

CESARE, E; BARTOLL, C; CHIELLINI, F; CHIELLINI, E. Poly(hydroxyalkanoates)-Based Polymeric Nanoparticles for Drug Delivery. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**. v. 2009, Article ID 571702, 2009. <http://doi.org/10.1155/2009/571702>

CHAN, J. Microtubule and cellulose microfibril orientation during plant cell and organ growth. **Journal of Microscopy**. v. 247, n.1, p. 22-32, 2012.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2011.03585.x>

CHIRAYIL. C. J.; MATHEW. L.; THOMAS. S. Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosic fiber. **Reviews of Advanced Materials Science**, v. 37, p. 20-28, 2014. Disponível em: <[http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no\\_13714/03\\_13714\\_cintil.pdf](http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13714/03_13714_cintil.pdf)>. Acesso em 11 Out 2018.

COUTINHO, B. C.; MIRANDA, G. B.; SAMPAIO, G. R.; De SOUZA, L. B. S. et al. A importância e as vantagens do Polihidroxibutirato (Plástico Biodegradável). **Holos**. ano 20, v.3, 2004. <https://doi.org/10.15628/holos.2004.49>

CYBULSKA, I.; BRUDECKI, G.; SCHMIDT, J. E.; TOMSEN, M. H. Organosolv fractionation of palm tree residues. In: Clean, Efficient and Affordable Energy for a Sustainable Future: The 7<sup>th</sup> International Conference on Applied Energy (ICAE2015) 17<sup>th</sup> Internacional Conference on Applied Energy. **Energy Procedia**, v.75. p. 742-747, 2015.

DAHIYA, S.; KUMAR, A. N.; SHANTHI SRAVAN, J.; CHATTERJEE, S. et al. Food waste biorefinery: Sustainable strategy for circular bioeconomy. **Bioresource Technology**. v. 248, part A, p. 2-12, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.176>

DAWES, E. A.; SENIOR, P. J. The role and regulation of energy reserve polymers in micro-organisms. **Advances in Microbial Physiology**, v. 10, p. 135-266, 1973.  
[https://doi.org/10.1016/S0065-2911\(08\)60088-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2911(08)60088-0)

DE FRANCE, K. J.; HOARE, T.; CRANSTON, E. D. Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose. **Chemistry of Materials**, v. 29, p. 4609-4631. 2017. <http://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00531>

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; DÍEZ-VICENTE, A. L. Poly(3-hydroxybutyrate)/ZnO Bionanocomposites with Improved Mechanical, Barrier and Antibacterial Properties. **International Journal of Molecular Sciences**. v. 15, n. 6, p. 10950-10973, 2014.  
<https://dx.doi.org/10.3390%2Fijms150610950>

DOHERTY, W.; O.; S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C.M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops Products**, v. 33, n. 2, p. 259-276, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.022>

DU, Y.; YAN, N.; KORTSCHOT, M. The use of ramie fibers as reinforcements in composites, parts 4, in: **Biofiber Reinforcements in Composite Materials**, 1<sup>st</sup> ed. Omar Faruk, O., Sain, M. editors. Eds. Woodhead Publishing Serie in Composites Science and Engineering. n. 51, p. 104-137, 2014.  
<https://doi.org/10.1533/9781782421276.1.104>

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n.6, p.220-227, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>

EI-NAHAS, A. M.; SALAHELDIN, T. A.; ZAKI, T.; EL-MAGHRABI, H. H. et al. Functionalized cellulose-magnetite nanocomposite catalysts for efficient biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**. v. 322, p. 167-180, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.031>

ESTEVEES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Polymer based nanocomposites: synthetic strategies for hybrid materials. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500020>

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue—soy hulls. **Industrial Crops and Products**. v. 42, p. 480–488, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>

FOMIN, V. A.; GUZEEV, V. V. Biodegradable polymers, their present state and future prospects. **Progress in Rubber and Plastics Technology**, v. 17, n. 3, 2001. <https://doi.org/10.1177/147776060101700303>

FORNAZIERI JUNIOR, A. **RAMI: uma urtiga de muitos predicados**. São Paulo: Ed.Icone.1991.

FUKUZUMI, T. Biological Pulping: Fundamental Principles and Technological Problems. **Japan Tappi Journal**. v. 34. n. 12, p. 761-768, 2009.

GARCIA, A.; ALRIOLS, M. G.; LIANO-PONTE, R.; LABIDI. J. Energy and Economic Assessment of Soda and Organosolv Biorefinary Process. **Biomass and Bioenergy**. v. 35. n. 1. p. 516–525, 2011. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.10.002>

GETACHEW, A.; WOLDESENBET, F. Production of biodegradable plastic by polyhydroxybutyrate (PHB) accumulating bacteria using low cost agricultural waste material. **Getachew and Woldesenbet BMC Research Notes**, v. 9, p. 509, 2016. <https://doi.org/10.1186/s13104-016-2321-y>

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Plastics, Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, 2017. <http://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>

GONZÁLEZ, M.; TEJADO, Á.; PEÑA. C.; LABIDI. J. Organosolv pulping process simulations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 6, p. 1903-1909, 2008.



HEARLE, J. W. S. **Structure properties and uses**: fibre structure. Hearle J. W. S and Peters. R. H (eds). London. Butterworth: 1963.

HEES, T.; ZHONG, F.; RUDOLPH, T.; WALTHER, A. et al. Nanocellulose aerogels for supporting iron catalysts and in situ formation of polyethylene nanocomposites. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 11, 2017.

HERGERT, H. **Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry**. In: Developments in Organosolv Pulping – An Overview. Young and Ahktar Eds. New York: John Wiley & Sons, 1998.

HERRICK, F. W.; CASEBIER, R. L.; HAMILTON, J. K.; SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. **Journal of Applied Polymer Symposium**, v. 37 p. 797-813, 1983.

HOU, M.; XU, L, B. Enhanced Electrical Conductivity of Cellulose Nanofiber/Graphene Composite Paper with a Sandwich Structure. **ACS ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 6, n. 3, p. 2983-2990, 2018. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02683>

HUANG, Y. Q.; WONG, C. K. C.; ZHENG, J. S.; BOUWMAN, H. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. **Environmental International**, v. 42, p. 41-99, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.04.010>

IKPAMBESE, K. K.; GUNDU, D. T.; TULEUN, L. T. Evaluation of Palm Kernel Fibers (PKFs) for production of asbestos-free automotive brake pads. **Journal of King Saud University – Engineering Sciences**, v. 28, p.110–118, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2014.02.001>

IWATAKE, A.; NOGI, M.; YANO, H. Cellulose Nanofiber-Reinforced Polylactic Acid. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 2103-2106, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.03.006>

JIMÉNEZ, L.; PERÉZ, I.; GARCIA, J. C.; RODRIGUEZ, A. et al. Influence of ethanol pulping of wheat straw on the resulting paper sheets. **Process Biochemistry**. v. 37, p. 665-672, 2002.

JOHANSSON, A.; AALTONEN, O. Y.; YLINEN, P. Organosolv pulping - methods and pulp properties. **Biomass**, v. 13, n. 1, p. 45-65, 1987.

JONOOBI, M., MATHEW, A. P., OKSMAN, K. Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 232–238, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.03.018>

JOSSET, S.; ORSOLINI, P.; SIQUEIRA, G.; TEJADO A. et al. Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat straw and recycled newspaper through a grinding process. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 29, n.1, p.167–175, 2014.

JOSE, S.; RAJNA, S.; GHOSH, P. Ramie fibre processing and value addition. **Asian Journal Textile**, v. 7, p.1-9, 2017. <https://doi.org/10.3923/AJT.2017.1.9>

KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A.; KANGO, S. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potencial application. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, n. 1, p. 5-31, 2014. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3112-9>

KAFY, A.; KIM, H. C.; ZHAI, L.; KIM, J. W. et al. Cellulose long fibers fabricated from cellulose nanofibers and its strong and tough characteristics. **Scientific Reports**, n. 7, 17683, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17713-3>

KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. **eXPRESS Polymer Letters**, v.1, n. 9, p. 546–575, 2007. <http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.78>

KAZA, S.; YAO, L. C.; BHADA-TATA, P.; VAN WOERDEN, F.; What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. Urban Development; Washington, DC: **Word Bank**. Disponível em :< <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/30317>>. Acesso em: 02 Fev.2019.

KIZILTAS, A.; GARDNER, D. J.; HAN, Y.; YANG, H. S. Mechanical Properties of Microcrystalline Cellulose (MCC) Filled Engineering Thermoplastic Composites. **Journal Polymer Environmental**, v. 22, p. 365–372, 2014. <http://doi.org/10.1007/s10924-014-0676-5>.

KOKTA. B. V.; AHMED. A. Feasibility of explosion pulping of bagasse. **Cellulose Chemistry and Technology**. v. 26. p. 107-123, 1992.

KOZLOWSKI, R.; RAWLUK. M.; BARRIGA-BEDOYA. J. **Bast and other plant fibres**. Chapter 5. In: Ramie. Institute of Natural Fibres. Poland. Robert R. Franck eds. The Textile Institute. Woodhead Publishing Ltd.: Cambrige. England. 2005. <https://doi.org/10.1533/9781845690618.207>

KUMAR, P.; BARRETT, D.M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 8, p. 3713-3729, 2009.

KUMODE, M. M. N.; BOLZON, G. I. M.; MAGALHÃES, W. L. E.; SATYANARAYANA, K. G. Microfibrillated Nanocellulose from Balsa Tree as Potential Reinforcement in the Preparation of 'Green' Composites with Castor Seed Cake. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p.1157-1163, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.083>

LAURE, S.; LESCHINSKY, M.; FRÖHLING, M.; SCHULTMANN, F. et al. Assessment of an organosolv lignocellulose biorefinery concept based on a material flow analysis of a pilot plant. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 48, n. 9-10, p. 793-798, 2014.

LAVARACK, B.; RAINEY, T.; FALZON, K.; BULLOCK, G. A preliminary assessment of aqueous ethanol pulping of bagasse: The Ecopulp Process. **International Sugar Journal**, v.107, n. 1283, p. 611–615, 2005.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735-764, 2012. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>

LEE, E. Y.; JENDROSSEK, D.; SCHIRMER, A.; CHOI, C.Y. et al. Biosynthesis of copolyesters consisting of 3-hydroxybutyric acid and medium-chain-length 3-hydroxyalkanoic acids from 1,3-butanediol or from 3-hydroxybutyrate by *Pseudomonas* sp. A33. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 42, n. 6, p. 901–909, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF00191189>

LENZ, R. W.; MARCHESSAULT, R. H. Bacterial polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2005. <https://doi.org/10.1021/bm049700c>

LI, J.; ISAYEV, I. I.; REN, X.; SOUCEK, M. D. Toward replacement of petroleum oils by modified soybean oils in elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v.89, p.608-630, 2016. <https://doi.org/10.5254/rct.16.84830>

LOPES, M. S. G. **Produção de plásticos biodegradáveis usando hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar**. 68 f. Tese. Programa de Pós-graduação Interunidades em Biotecnologia USP – Instituto Butantã – IPT, São Paulo, 2010. <http://doi.org/10.11606/T.87.2010.tde-29092010-160435>

LORA, E. S.; ANDRADE, R. V. Biomass as energy source in Brazil. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 13, p. 777-788, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.12.004>

LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. **Polymer**, v. 49, n. 5, p. 1285-1296, 2008.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites—reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 2, p.198-204, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.027>

MATHER, R. R.; WARDMAN R. H. **The Chemistry of Textile fibres**. Cambridge: RSC Publishing. 2011.

MAITI, P.; BATT, C. A.; GIANNELIS, E. P. New Biodegradable Polyhydroxybutyrate/ Layered Silicate Nanocomposites. **Biomacromolecules**. v. 8, n. 11, p. 3393-3400, 2007. <http://doi.org/10.1021/bm700500t>

MISSIO, A. L.; MATTOS, B. D.; FERREIRA, D. DE F.; MAGALHÃES, W. L. E.; et al. Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging. **Journal of Cleaner Production**. v. 184, p.143-151, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.205>

MITRA, S.; SAHA, S.; GUHA, B.; CHAKRABARTI, K. et al. **Ramie: The Strongest Bast fibre of Nature**, Technical Bulletin n. 8, Central Research Institute for Jute and Allied Fibres, ICAR. Barrackpore: Kolkata, p.38, 2013. <https://doi.org/10.13140/2.1.3519.5842>

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties e nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

MORTON, W.E.; HEARLE, J.W.S. **Physical Properties of Textile Fibres**. 3<sup>th</sup> Ed. The Textile Institute. Manchester. 1993.

MOUSA, M. H.; DONG, Y.; DAVIES, I. J. Recent advances in bionanocomposites: preparation, properties, and applications. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**. v. 65, n. 5, p. 225-254, 2016. <https://doi.org/10.1080/00914037.2015.1103240>

MUURINEN, E. **Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid pulping**. 314f. Tese. Department of Process Engineering. University of Oulu, Finland, 2000.

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTHY, K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. **Journal of Applied Polymer Science**, 45726, p. 1-35, 2018. <https://doi.org/10.1002/app.45726>

NALIB, N.; PERRONE, F.; CEMAZAR, M.; DAPAS, B. et al. Potential Applications of Nanocellulose Containing Materials in the Biomedical Field. **Materials**, v. 10, n. 8, p.1-31, 2017. <http://doi.org/10.3390/ma10080977>

NASCIMENTO, J. F. do. **Estudo da processabilidade e da caracterização do poli (ácido 3-hidroxibutírico) – PHB obtido a partir da cana-de-açúcar**. Campinas, 2001. 74f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia dos Materiais) – Faculdade de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2001.

NECHYPORCHUK, O.; BERGASEM, M. N.; BRAS, J. Production of Cellulose Nanofibrils: A Review of Recent Advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2–25, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>

OLIVEIRA, M. H. Rami, uma cultura em extinção. **Informe Setorial** 12, 1996. B.N.D.S. Disponível em: <[https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/setorial/is12rami.pdf](https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/setorial/is12rami.pdf)>. Acesso em: 14 Set. 2018.

OLIVEIRA, L. R. M.; NASCIMENTO, V. M.; CORSO, D. L. S.; SILVA, V. F. M. et al Effects of alkaline organosolv delignification on enzymatic conversion of cellulose from sugarcane bagasse pretreated by steam explosion. **Revista Investigaciones Aplicadas**. v. 7. n.1, p.1-10, 2013.

PACAPHOL, K.; AHT-ONG, D. Preparation of hemp nanofibers from agricultural waste by mechanical defibrillation in water. **Journal Cleaner Production**, v. 142, Part 3, p. 1283-1295, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.008>

PACHUAU, L. **Application of nanocellulose for controlled drug delivery**. In: **nanocellulose and nanohydrogel matrices**. Eds. M. Jawaid and F. Mohammad, 2017. <http://doi.org/10.1002/9783527803835.ch1>

POSTEK, M. T.; POSTER, D. L. Update on bio-refining and nanocellulose composite materials manufacturing. **Proc SPIE Int Soc Opt Eng.**, 2017. ID.10354, 103540H. <https://dx.doi.org/10.1117/12.2275237>.

PORTER, M. M.; YU, J. Crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) granules in different environmental conditions. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 2, p. 301-310, 2011. <http://doi.org/10.4236/jbmb.2011.23037>

PRADELLA, J. G. C. “Biopolímeros e Intermediários Químicos”. **Relatório técnico** n. 84396-205. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos (CGEE). Laboratório de Biotecnologia Industrial – LBI/CTPP. São Paulo, 2006.

RIYAJAN, S. A. Robust and biodegradable polymer of cassava starch and modified natural rubber. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 267–277, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.038>

RODRÍGUEZ, A.; JIMÉNEZ, L. Pulping with organic solvents other than alcohols. **Afinidad LXV Revista de Química Teórica y Aplicada**, v. 65. n. 535, 2008. ISSN: 2339-9686.

ROMANZINI, D.; ORNAGHI JUNIOR, H. L.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Preparation and characterization of ramie-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. **Materials Research**, v.15, p. 415-420, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392012005000050>

ROYER, S. J.; FERRÓN, S.; WILSON, S. T.; KARL, D. M. Production of methane and ethylene from plastic in the environment. **PLoS ONE**, v. 13, n. 8, 2018.  
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0200574v>.

SABO, R.; YERMAKOV, A.; LAW, C. T.; ELHAJJAR, R. Nanocellulose-enabled electronics, energy harvesting devices, smart materials and sensors: a review. **Journal of Renewable Materials**, v. 4, n. 5, p. 297-312, 2016.  
<http://doi.org/10.7569/JRM.2016.634114>.

SANTOS, D. B. Review study: biotechnological processes for obtaining polyhydroxyalkanoates and polyhydroxybutyrate. **Evolution in Polymer Technology Journal**, v. 1, n. 1, 2018. ID. 180001.

SANTOS, F. A.; QUEIROZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>

SANTOS, F. A.; QUEIROZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; MANFREDI, M. et al. Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar visando a produção de etanol celulósico. **Química Nova**, v. 37, p. 56-62, 2014.  
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422014000100011>.

SANTOS, F. A. dos; TAVARES, M. I. B. Development of biopolymer/cellulose/silica nanostructured hybrid materials and their characterization by NMR relaxometry. **Polymer Testing**, v. 47, p. 92-100, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.08.008>

SANTOS, F. A. dos; IULIANELLI, G. C. V.; TAVARES, M. I. B. The Use of Cellulose Nanofillers in Obtaining Polymer Nanocomposites: Properties, Processing, and Applications. **Materials Sciences and Applications**, v. 7, p. 257-294, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.4236/msa.2016.75026>

SARKANEN, K.V. Chemistry of solvent pulping. **TAPPI Journal**, v.73, n.10, p.215-219, 1990.



SEBILE, E. V.; WILCOX C.; LEBLETON, L.; MAXIMENKO, N. et al. A global inventory os small floating plastic debris. **Environmental Research Letters**, v. 10, n. 12, 2015. <http://doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124006>

SEHAQUI, H.; ALLAIS. M.; ZHOU, Q.; BERGLUND. L. A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composite Science and Technology**, v. 71, p. 382-387, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.12.007>

SEN, T.; REDDY, H. N. J. Various industrial applications of hemp, kinaf, flax and ramie natural fibres. **International Journal of Innovation. Management and Technology**, v. 2, n. 3, p.192-198, 2011. <http://doi.org/10.7763/IJIMT.2011.V2.130>

SHATALOV, A. A.; PEREIRA, H. *Arundo donax* L. reed: New perspectives for pulping and bleaching. 5. Ozone-based TCF bleaching of organosolv pulps. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 472-478, 2008.

SHMULSKY, R.; JONES, P. D. **Forest Products and Wood Science: An Introduction**. Ed. John Wiley & Sons, 2011.

SIMONASSI, N. T.; PEREIRA, A. C.; MONTEIRO, S. N.; MARGEM, F. M. et al. Reinforcement of Polyester with Renewable Ramie Fibers. **Material Research**, v. 20 (Supl.2), 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-1046>

SILVEIRA, E. Útil sem poluir: Plástico de cana-de-açúcar degrada-se no meio ambiente em um ano, graças à ação das bactérias usadas em sua produção. **Revista Pesquisa FAPESP** Edição Especial 50 anos. Disponível em: <[http://revistapesquisa.fapesp.br/revista/ver-edicao/?e\\_id=35](http://revistapesquisa.fapesp.br/revista/ver-edicao/?e_id=35)>. Acesso em: 10 jul 2018.

SINGH, D. P. **Ramie (*Bohemeria nivea*)**. Central research institute for jute & allied fibres. Indian Council of Agricultural Research. Krishi Bhavan: New Delhi, 1996.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v. 2, n.4 p. 728-765, 2010. <https://doi.org/10.3390/polym2040728>

SOARES, P. A; RUSSELL, C. E. V. **Conversão da celulose pela tecnologia Organosolv**. São Paulo: USP/NAIPPE. 2007. Relatório Técnico.

SRIDACH, W. The environmentally benign pulping process of non-wood fibers. **Suranaree Journal Science Technology**, v.17, n. 2, p.105-123, 2010.



STEINBÜCHEL, A.; FÜCHTENBUSCH, B. Bacterial and other biological systems for Polyester production. **Trends Biotechnology**, v. 10, n. 6, p. 419–427, 1998. <http://doi.org/10.1089/ind.2017.0013>

STENSTAD, P.; ANDRESEN, M.; TANEM, B. S.; STENIUS, P. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 35-45, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9143-y>

SUN, X.; WU, Q.; ZHANG, X.; REN, S. et al. Nanocellulose Films with Combined Cellulose Nanofibers and Nanocrystals: Tailored Thermal, Optical and Mechanical Properties. **Cellulose**, v. 25, n. 2, p.1103–1115, 2018.

SURIYAMONGKOL, P.; WESELAKE, R.; NARINE, S.; MOLONEY, M. et al. Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in: microorganisms and plants - a review. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 2, p. 148-175, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.11.007>

TANIGUCHI, T.; OKAMURA, K. New films produced from microfibrillated natural fiber. **Polymer International**, v. 47, n. 3, p. 291-294, 1998. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199811\)47:3%3C291:AID-I11%3E3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199811)47:3%3C291:AID-I11%3E3.0.CO;2-1)

TELLES, M. R.; SARAN, L. M.; TREVISOLLI, S. H. U. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar. **Ciência & Tecnologia: FATEC-JB**, v. 2, p. 52-63, 2011. Issn 2178-9436.

TOWNSEND, T.; SETTE J. Market, Opportunities, Recycling and Sustainability, Aspects of Natural Fibres Natural, Part VI, In: **Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications From Science to Market**. Figueiro, R., Rana S. editors. RILEM Bookseries, v. 12. Eds. Springer, Dordrecht, 2016, pp.381-390. <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-017-7515-1>

TSOUMIS, G. **Science and Technology of wood – Structure**. Properties and Utilization. Van Nostrand Reinhold. New York. 1991.

TURBAK, A. K.; SNYDER, F. W.; SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. **Journal Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposium**, v. 37, p. 815-827, 1983.

WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of Ultralong Cellulose Nanofibers and Optically Transparent Nanopapers Derived from Waste Corrugated Paper Pulp. **Bioresources**, v. 8, n. 1, p. 1374-1384, 2013. <http://doi.org/10.15376/biores.8.1.1374-1384>

WERTZ, J. L.; MERCIER, J. P.; BÉDUÉ, O. **Cellulose Science and Technology**. 1<sup>st</sup> ed. EPFL Press: Boca Raton, 2010.

WORLD BANK. WHAT A WASTE – A Global Review of Solid Waste Management. Urban Development series, **knowledge papers** n.15, 2012. Disponível em: <[http://siteresources.worldbank.org/INTURBANDEVELOPMENT/Resources/336387-1334852610766/What\\_a\\_Waste2012\\_Final.pdf](http://siteresources.worldbank.org/INTURBANDEVELOPMENT/Resources/336387-1334852610766/What_a_Waste2012_Final.pdf)>. Acesso em 15 Dez. de 2018.

WORLD ECONOMIC FORUM. Ellen MacArthur Foundation and McKinsey & Company. *The New Plastics Economy – Rethinking the future of plastics* (2016). Disponível em: <<http://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications>>. Acesso em 15 Dez. de 2018.

YOUNG, R. A.; AKHTAR, M. Developments in Organosolv pulping – an overview in: **Environmentally Friendly and Technologies for Pulp and Paper Industry**. New York: John Wiley & Sons. p. 5-69. 1998.

ZUIN, V. G.; RAMIN, L. Z. Green and Sustainable Separation of Natural Products from Agro-Industrial Waste: Challenges, Potentialities, and Perspectives on Emerging Approaches. **Topics in Current Chemistry (Cham)**, v. 376, n. 1, p. 3, 2018. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0182-z>

## CAPÍTULO 2

### 2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE PRODUZIDAS A PARTIR DAS FIBRAS DO RAMI

#### 2.1 INTRODUÇÃO

As inúmeras possibilidades de uso dos materiais lignocelulósicos tem revolucionado o setor industrial para o desenvolvimento de novos produtos em prol de uma sociedade cujos objetivos são alcançar uma economia mais sustentável. Esses aspectos estão de acordo com princípios e fundamentos da bioeconomia que sugerem o uso de fontes renováveis, tais como fibras naturais, com mínimo ou ausência de responsabilidade ambiental (BRACCO et al. 2018).

Entre os materiais lignocelulósicos destacam-se as fibras de rami (*Boehmeria nivea*) devido à sua excelente resistência mecânica e maior concentração de celulose ( $\alpha$ -celulose,  $\beta$ -celulose e celulose pura), comparada às fibras de algodão e seda, quando molhado exibe 25% a mais de resistência mecânica (SARKAR et al. 2010; SMOLE et al. 2013). Entretanto, suas fibras exibem baixos índices de alongamento na ruptura variando entre 1,3-3,8% (ZANG, 2014). De outro modo, possui elevado grau de cristalinidade com valores médios de 74% de acordo com as análises de DRX (BATRA, 2007).

As fibras de rami são amplamente utilizadas na fabricação de diversos produtos, dentre eles estão: as mangueiras, os filtros, artigos têxteis e biomédicos, papéis especiais (JOSE; RAJNA; GHOSH, 2017). Com uma produção global de 102.466 mil toneladas em 2016, das quais a China tem sido o maior produtor responsável por 97,38% da produção (FAO, 2017), Do ponto de vista técnico, o comprimento da fibra varia de 120 a 150 mm, chegando a 620 mm, enquanto seu diâmetro pode variar de 40-60  $\mu\text{m}$  e até 126  $\mu\text{m}$  (KOZLOWSKI, RAWLUK; BARRIGA-BEDOYA, 2005; BLACKBURN, 2005).

Extraídas das plantas em geral, a celulose é o recurso mais abundante e de baixo custo existente no planeta, além das diversas vantagens elas são biodegradáveis (ABDUL KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012;). Entretanto, as tecnologias dominantes para o processamento da celulose geralmente empregam produtos

químicos com alta toxicidade como sulfitos, sulfato e soda, além de serem altamente poluentes (CHEN et al., 2017; RODRÍGUEZ et al, 2018).

Desse modo, processos ecológicos têm sido testados como alternativas viáveis para a extração de celulose, como a polpação organosolv. Esta alternativa utiliza solventes orgânicos e água como agentes para a deslignificação da polpa, que apresenta seu menor impacto ambiental (BROSSE; HUSSIN; RAHIM, 2017).

As Nanofibras de Celulose (NFC), produto obtido a partir do processamento de fibras celulósicas, têm sido utilizadas como fonte para o desenvolvimento de materiais de base biológica com elevado desempenho (DUFRESNE, 2013). Diversas propriedades têm sido identificadas como a flexibilidade, transparência, leveza, condução elétrica, isolamento térmico, resistência mecânica dentre outras (LAVOINE et al., 2012; SALAS et al., 2014; LIU; SUI; BHATTACHARYA, 2015; GEMINARIO; WINTER, 2015; HOU; XU; LI, 2018). Sua extração e produção ajudam a minimizar os problemas ambientais (BERGLUND et al. 2016), porque podem ser feitos também a partir de muitos resíduos renováveis e/ou agroindustriais (WIDIARTO et al. 2016). Entre as tecnologias para a produção de NFC, o processo mecânico por moagem ultrafina tem sido considerado uma alternativa eficiente e de baixo custo, principalmente devido à ausência de produtos químicos (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

Um dos produtos mais atrativos desenvolvidos com a NFC são os filmes finos. Devido às características como alta resistência mecânica e propriedades de barreira (GAMELAS; FERRAZ, 2015), estes filmes finos de NFC têm sido aplicados como membranas para encapsulação celular (PARK et al. 2017), filmes inteligentes em embalagens de alimentos (HUBBE et al. 2017; MISSIO et al. 2018), e filmes com grandes propriedades estruturais e térmicas (ADU et al. 2018; KWAK et al. 2018).

Apesar de seu alto potencial, há uma falta de informação sobre as características da NFC extraído de fibras de rami e, consequentemente, de seus produtos nanoestruturados, como filmes para aplicações práticas.

Portanto, este estudo investigou o isolamento e caracterização das NFC e a produção de filmes para produzir nanomateriais com valor agregado. A produção de NFC foi feita a partir de processos com baixo impacto ambiental, tais como: polpação organosolv alcalina, desfibrilação mecânica por moagem ultrafina e a produção dos filmes por “*Solvent casting method*” e filtração. O efeito das diferentes condições de

passagem no moinho, foram avaliadas por intermédios dos filmes de NFC investigados por análises morfológicas, físicas, térmicas e mecânicas.

## 2.2 MATERIAL E MÉTODOS

As fibras de rami, no formato de barbante, foram adquiridas da empresa Itimura Têxtil S/A, situada na cidade de Londrina.

Para a preparação das polpas pelo processo Organosolv Alcalino foi utilizado o álcool etílico absoluto (99.5%) PA de fórmula molecular ( $C_2H_5OH$ ) como principal solvente orgânico, material adquirido da empresa Farmanilquímica e o reagente alcalino utilizado foi o Hidróxido de Sódio ( $NaOH$ ).

Para o branqueamento da polpa foi utilizada uma solução a base de Clorito de Sódio ( $NaClO_2$ ) associada a uma solução tampão (ácido acético glacial e acetato de sódio) e a solução de Hidróxido de Sódio para a última etapa do processo, material adquirido das empresas Sigma Aldrich Brasil e Control-Lab.

### 2.2.1 Fluxograma esquemático da parte experimental

A produção das polpas Organosolv Alcalinas, branqueamento, análises químicas das fibras, preparação das NFC, formação dos filmes, ensaios de solubilidade em água, permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água, contou com o apoio e a infraestrutura do Laboratório de Polpa e Papel do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal da Universidade Federal do Paraná-UFPR.

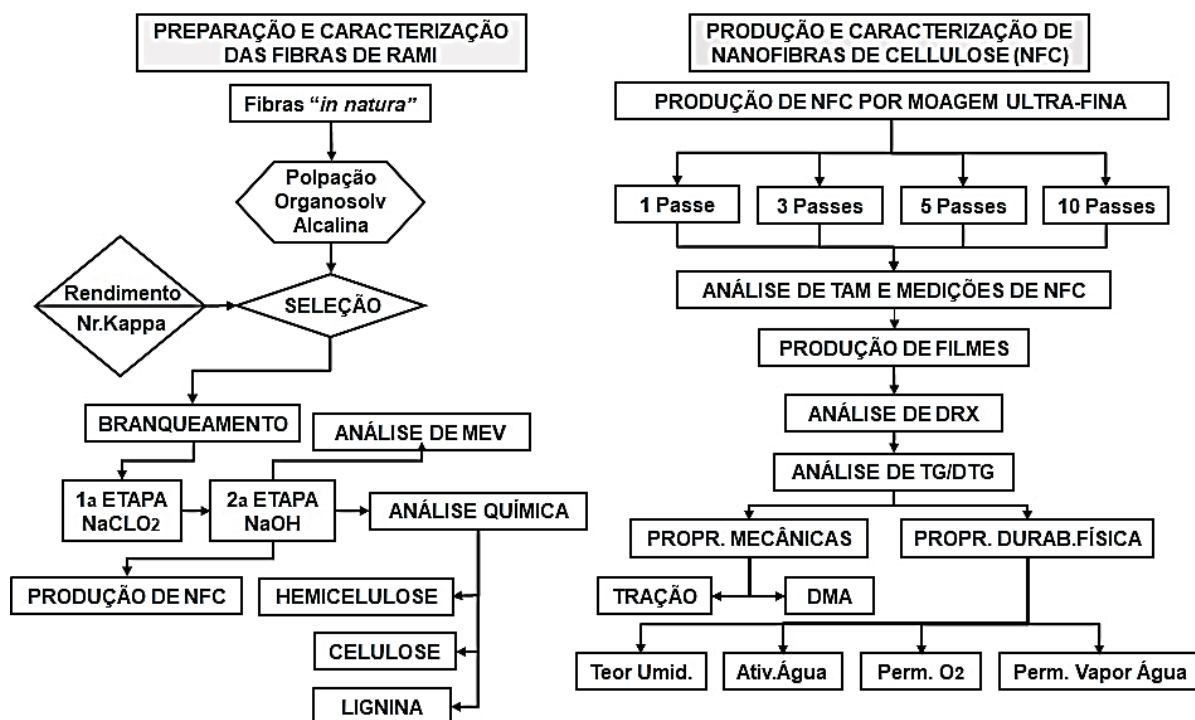
A parte experimental iniciou com uma avaliação preliminar das diferentes concentrações dos componentes do licor (etanol/água) a ser empregado no processo de Polpação Organosolv Alcalina. Foram utilizados como metodologia para seleção da formulação do licor, o rendimento bruto e o número *Kappa*. Selecionada a melhor condição de polpação, o material passou por um processo de branqueamento em duas etapas.

As análises químicas elementares foram feitas a partir das polpas branqueadas.

A produção das NFC foi realizada por desfibrilação mecânica, processo que consiste na moagem por fricção ultrafina em moinho específico.

O fluxograma esquemático apresentado na figura 1 elucida a sequência cronológica de todas as etapas.

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DA PARTE EXPERIMENTAL



FONTE: O autor (2019).

## 2.2.2 Avaliação de parâmetros para obtenção de polpa organosolv alcalina a partir das fibras do Ramí

A metodologia utilizada para a produção das polpas Organosolv Alcalina baseou-se na patente de Marton e Granzou (1982).

As fibras *in natura*, na forma de barbantes, foram seccionadas numa guilhotina manual em tamanhos que variaram de 1 a 3 cm e posteriormente calculados a umidade em medidor de umidade por infravermelho marca MARTE modelo ID-200. O material foi pesado em balança digital marca GEHAKA modelo BG 4000 o equivalente a 400g (base seca) e distribuído em quatro cápsulas em iguais quantidades. Foram preparadas soluções de etanol/água (solvente) em diferentes concentrações (50:50; 60:40; 70:30 e 80:20) usando como reagente alcalino o NaOH a 6% (fibra base seca). O hidromódulo, ou seja, a relação solvente/fibra foi de 6:1.

Fechadas hermeticamente, as cápsulas foram introduzidas em um reator rotativo laboratorial (tipo autoclave) marca "REGMED" modelo AU/E-20 (Figura 2).



FIGURA 2 – REATOR ROTATIVO LABORATORIAL



FONTE: O autor (2016)

O tempo de duração para polpação foi fixado em 60 minutos a uma temperatura constante de 160°C. Transcorrido esse período, o reator foi despressurizado, abertas as cápsulas e retirado o licor de cozimento. As polpas de cada cápsula passaram por uma sequência de três depurações (lavagem) com os seguintes componentes e condições:

I - 2 Litros de uma solução contendo etanol/água em iguais proporções e 1% de NaOH, a temperatura de ~ 50°C;

II - 2 Litros de água ~ 50°C;

III - 4 litros de água na temperatura ambiente ~25°C.

Finalizada a operação de depuração, as polpas foram centrifugadas durante 5 minutos. Para determinação da umidade, foram submetidas a avaliação por balança de infravermelho, e em seguida, procedeu-se a pesagem em balança digital para o cálculo do rendimento bruto. Posteriormente foram feitas as análises do número *Kappa*. Tais procedimentos foram utilizados para estabelecer uma metodologia de seleção para avaliar a melhor condição do licor de cozimento.

#### 2.2.2.1 Rendimento bruto

Sua determinação foi obtida pela diferença entre a quantidade de fibra (a.s) no final da polpação e a massa de fibra utilizada no início do cozimento, o resultado foi expresso em percentual.

### 2.2.2.2 Número *kappa*

A determinação do número *Kappa* é a técnica utilizada na indústria de celulose para medir o grau de deslignificação, ou seja, a quantidade de lignina residual que ainda permanece na polpa após o processo de polpação. Sua estimativa é fundamental para quantificar o consumo de reagentes nos processos de deslignificação, além de medir a eficiência nos processos de polpação (SANTOS et al. 2014).

O número *Kappa* representa a quantidade em mililitros de uma solução de Permanganato de Potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) a 0,1N consumidos por 1 grama (a.s) de polpa celulósica em meio ácido, titulado com tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), sob condições específicas, conforme descrito na norma TAPPI T 236 om-13 (2013).

### 2.2.3 Processo de branqueamento

Após a polpação, as fibras foram submetidas a processos de branqueamento em duas etapas, sendo a primeira formada por um composto de partes iguais de solução tampão (30 ml de  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  e 60 ml de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  misturados em 910 ml água destilada) junto com uma solução de  $\text{NaClO}_2$  a 2% (m/v) e a segunda por solução de  $\text{NaOH}$  a 2% (m/v), ambas soluções calculadas a partir de 10% de consistência. No processo de branqueamento utilizou-se o banho termostatzado marca Solab mod. SL - 150 com temperatura de 80°C e tempo de reação de 60 minutos.

As Figuras 3-A e B mostram o aspecto das polpas após serem submetidas às duas etapas de branqueamento.

FIGURA 3 – POLPAS ORGANOSOLV ALCALINAS BRANQUEADAS APÓS A PRIMEIRA (A) E SEGUNDA (B) ETAPAS



FONTE: O autor (2016)

#### 2.2.4 Análise da estrutura morfológica das fibras de rami por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em diferentes estágios

As análises das microestruturas foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em equipamento modelo *Quanta* FEG 450 FEI do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. Foram avaliados os aspectos gerais da microestrutura da parede celular externa das fibras de rami em diferentes estágios. A preparação das amostras consistiu em fixar o material sobre uma fita de carbono de dupla face colada ao suporte. Estes foram submetidos a metalização com uma fina camada de ouro para facilitar a condução dos feixes de elétrons, utilizando-se para isso um metalizador marca *Sanyu Electron* modelo SC-701.

#### 2.2.5 Caracterização química da polpa branqueadas

A caracterização química da polpa celulósica organosolv alcalina branqueada foi realizada a partir de amostras livre de extrativos, conforme TAPPI T 204 cm-97 (1997), TAPPI T 264 cm-97 (1997) e TAPPI T 207 cm-99 (1999). Os procedimentos padrões de análises de química e os métodos e processos utilizados estão descritos a seguir.

##### 2.2.5.1 Teor de holocelulose

Em um erlemeyer de 250 ml contendo 80 ml de água quente destilada, adicionou-se  $2,5 \pm 0,1$ g de amostra livre de extrativos, este foi tampado com placa de Petri e submergido em banho maria termostatizado a 70°C. Adicionou-se 2,6 ml de clorito de sódio a 25% ativado por solução 0,5 ml de ácido acético glacial a cada hora durante 6 a 8h. Após esse período, manteve-se em banho termostatizado por mais 12h. Filtrou-se o sistema em cadinho Gooch com placa porosa (n°2) e lavou-se com água quente até o pH tornar-se neutro, na sequência o sistema foi colocado em estufa de secagem com ar forçado durante 24h a temperatura de  $90 \pm 2$  °C e pesado posteriormente. Para determinação do conteúdo de holocelulose foi utilizado a equação 1, procedimentos descritos na TAPPI T 249 cm-09 (2009) e procedimentos de análise lignocelulósica de Moraes, Rosa e Marconcini (2010).

$$H(\%) = \frac{M_f}{M_i} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:

$H(\%)$  = Percentual de holocelulose

$M_f$  = massa final (massa seca após a filtração)

$M_i$  = massa inicial livre de extrativos

#### 2.2.5.2 Teor de celulose

Em um Becker de 100 ml contendo  $2,0 \pm 0,1$ g de amostra de livre de extrativos, misturou-se 10 ml de solução de NaOH a 17,5%. Adicionou-se 5 ml a cada 5 minutos totalizando 25 ml, permanecendo em repouso por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 33 ml de água destilada e agitou-se bem, deixando repousar por 1h. A mistura foi filtrada e lavada com 100 ml de solução de NaOH a 8,3% e 200 ml de água quente destilada. Cobriu-se a amostra com 15 ml de ácido acético a 10% durante 3 minutos, interrompeu-se o vácuo e lavou-se com água destilada até neutralizar o pH. O sistema foi seco durante 24h e pesado. O cálculo para sua estimativa foi realizado utilizando a equação 2, procedimentos descritos na TAPPI T 203 om-99 (1999) e procedimentos de análise lignocelulósica de Moraes, Rosa e Marconcini (2010).

$$Celulose(\%) = \frac{M_f}{M_i} \cdot (H\%) \quad (2)$$

Onde:

$Celulose(\%)$  = percentual de celulose

$M_f$  = massa final de celulose

$M_iH$  = massa inicial de holocelulose

$H(\%)$  = percentual de holocelulose

#### 2.2.5.3 Teor de hemiceluloses

O conteúdo de hemiceluloses foi obtido pela diferença entre o percentual de holocelulose e da celulose. A equação 3 foi usada para determinar o seu percentual.

$$Hemiceluloses(\%) = Holocelulose(\%) - Celulose(\%) \quad (3)$$

#### 2.2.5.4 Teor de lignina

A lignina insolúvel foi determinada por gravimetria utilizando o método NREL/TP-510-42618 elaborado por Sluiter et al. (2012) e a lignina ácida solúvel foi analisada em um Espectrofotômetro UV-Vis marca Varion modelo Cary 100 usando o comprimento de onda de 240 nm, equipamento que pertence ao departamento de Química. A metodologia para esse ensaio foi a NREL/TP-510-42617 de Hyman et al. (2008). Os procedimentos desse método consistem em hidrolisar 3 g de amostras em 3 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 72% por 1h a 30°C, em agitação constante. Em seguida, o material é diluído em 84 mL de água destilada e a solução tratada em autoclave a 121°C por 1h. Filtrado em cadinho de Gooch com placa porosa (n°2), o material retido foi quantificado por gravimetria e o filtrado analisado por Espectroscopia.

#### 2.2.6 Preparo das Nanofibras de Celulose (NFC)

A produção das NFC foi realizada por meio de processo mecânico de moagem ultrafina utilizado o moinho Microprocessador *Super Masscolloider Masuko Sangyo* modelo MKCA6-3 (*Masuko Sangyo Co, Ltd., Japan*) (Figura 4).

FIGURA 4 – MOINHO SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO USADO NA PRODUÇÃO DAS NFC



FONTE: O autor (2018)

Neste processo as fibras são forçadas, por meio da força centrípeta, a passar entre dois discos de carbeto de silício, sendo um fixo e o outro ajustável. Estas são

submetidas ao efeito de cisalhamento, ou seja, a delaminação da parede celular ou clivagem transversal da sua superfície, expondo assim as camadas das paredes internas, tornando disponível as microfibrilas e nanofibrilas. A distância final entre os discos foi determinada com base nas metodologias de Abe e Yano (2011); Hassan, Hassan e Oksman (2011).

O equipamento opera com ajuste da velocidade de rotação dos discos variável, podem chegar até 3000rpm. Entretanto, neste trabalho foi adotado 1500 rpm, conforme preconizam autores como Iwamoto, Abe e Yano (2008) e Ifuku et al. (2010).

A produção das NFC teve seu início com a extração da umidade da polpa branqueada em balança de infravermelho marca MARTE modelo ID 200, afim de calcular o índice de consistência, e pesadas em balança digital analítica marca OHAUS modelo *adventurer*. Desse modo, foi montado um sistema composto por uma suspensão de água destilada e fibras na consistência de 1% (m/v) (a.s), as quais permaneceram em repouso por cinco dias para completa hidratação e inchamento das paredes celulares, conforme sugere Nair et al. (2014).

A preparação das NFC iniciou com a passagem das fibras no moinho (pré-moagem) nas graduações 1,5, 1,0 e 0,5 mm para homogeneização do material, procedimento sugerido por Moon et al. (2011). A etapa final foi ajustar a distância entre os discos (fixo e móvel) para 0,1 mm e produzir as NFC com 1, 3, 5 e 10 passes. A Tabela 1 apresenta um resumo dos parâmetros adotados para a produção de NFC em caráter experimental.

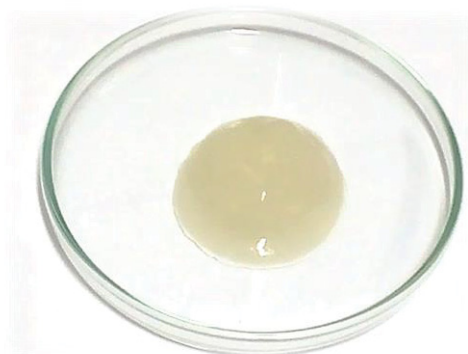
TABELA 1 - PARÂMETROS E VALORES DE REFERÊNCIA PARA PRODUÇÃO DE NFC

Parâmetros	Valores de referência
Consistência	1%
Rotação do moinho	1500 rpm
Distância entre discos do moinho	0,1 mm
Número de passes	1, 3, 5 e 10

FONTE: O autor (2016).

O resultado final do processo foi uma solução coloidal, na forma de *gel* (Figura 5).

FIGURA 5 – SUSPENSÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE (NFC) DE RAMI



FONTE: O autor (2016)

### 2.2.7 Análise da nanoestrutura das NFC por MET

As avaliações da nanoestrutura das NFC nos diferentes números de passes foram realizadas por imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) marca JEOL modelo JEM 1200EX-II do Centro de Microscopia Eletrônica de UFPR.

A preparação das amostras para esta análise consistiu em diluir 0,015g de NFC em 1,5 ml de água destilada formando uma suspensão de baixíssima consistência. Com o auxílio de um micropipetador, foi colocado 0,05 ml desta solução (amostra) sobre a superfície de uma grade circular de cobre de 100 mesh medindo 3 mm de diâmetro. Este material foi colocado em estufa de ar forçado marca MARCONI a 30°C durante 24hs para secagem.

### 2.2.8 Medições das NFC

As avaliações do diâmetro mínimo médio das NFC, nos diferentes números de passes, foram realizadas por meio de imagens de MET. Para tanto, utilizou-se o programa da multiplataforma de domínio público (*freeware*) *ImageJ*, aplicativo destinado ao processamento e tratamento de imagens. Foram avaliadas dez medidas de cada tratamento, os valores médios das menores medições obtidas, foram analisados pelo teste de *Tukey* ao nível 5% de probabilidade. O software utilizado para análise estatística foi o *ASSISTAT versão 7.7*.



### 2.2.9 Índice de Cristalinidade (Icr)

As determinações do índice de cristalinidade das NFC nos filmes de NFC foram feitas por meio de Difração de Raio-X (DRX) no Laboratório de Óptica de Raio-X e instrumentação do Departamento de Física da UFPR.

O equipamento utilizado para as análises foi o Difratorômetro marca *Bruker AXS* modelo D8 *advance*. Para estas análises utilizou-se a configuração de reflexão do monocromador com fenda de entrada de 1mm, abertura angular do detector de 2,947°, faixa angular em 2θ de 5 a 100°, tamanho do passo de 0,041°, passos de 2322 pontos com tempo de cada passo de 96 segundos e rotação da amostra (PHI) igual a 30 rotações por minuto. O equipamento operou com fonte de radiação de Cu-Kα com comprimento de onda de  $\lambda = 0,15418 \text{ \AA}$  com uma corrente 20 mA e tensão de 40 Kv.

O índice de cristalinidade foi calculado a partir da equação 4, método empírico elaborado por Segal et al. (1959), amplamente utilizado no estudo da cristalinidade da celulose nativa, ou seja, celulose Iα e Iβ:

$$Cr_{(\%)} = \left( \frac{I_{Cr} - I_{amorfo}}{I_{Cr}} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

Onde:

$Cr_{(\%)}$  = Valor da cristalinidade aparente definida por Segal et al. (1959)

$I_{Cr}$  = Intensidade máxima de pico entre 22° e 24° do ângulo 2θ de acordo com índice de *Miller*.

$I_{amorfo}$  = Intensidade de difração do Halo da fase amorfa tomado em 18° do ângulo 2θ (TERINTE, IBBETT; SCHUSTER, 2011; POLETTI, PISTOR, ZATERRA, 2013).

### 2.2.10 Análise Termogravimétricas (TGA/DTG)

As análises termogravimétricas (TGA/DTG) foram realizadas no termo analisador mod. SETSYS EVOLUTION da SETARAM INSTRUMENTS, equipamento que pertence ao Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira (LANAQM) da UFPR. Amostras de filmes de NFC com 1, 3, 5 e 10 passes foram avaliadas. Os

parâmetros para as análises foram rampa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$  sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  com fluxo de  $100\text{mL}/\text{min}^{-1}$  em faixa de temperatura de  $\pm 25^{\circ}\text{C}$  a  $600^{\circ}\text{C}$ .

#### 2.2.11 Preparação dos filmes de NFC

Foram preparados filmes de NFC com 1, 3, 5 e 10 passes pelo “*solvent casting method*” e filtração com uma gramatura nominal esperada de aproximadamente  $50\text{ g}/\text{m}^2$ , calculados segundo a norma TAPPI T 410 om-02 (2013). As NFC contendo  $\sim 98\%$  de umidade foi diluída em água destilada até a concentração de  $3 \times 10^{-3}\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  e homogeneizada em agitador magnético durante 20 segundos.

A formação dos filmes consistiu em distribuir homogeneamente o material sobre um filme de formato circular de poliéster de 120 mesh ( $125\text{ }\mu\text{m}$ ) medindo  $200\text{ mm}$  de diâmetro sobre uma placa de vidro de  $6\text{ mm}$  com o mesmo diâmetro. Em volta do filme foi colocado um anel de acrílico medindo  $0,025\text{m}^2 \times 0,031\text{m}^2 \times 0,03\text{m}$ , correspondendo a diâmetro interno, diâmetro externo e espessura, respectivamente, para evitar o espalhamento das NFC. O sistema foi colocado para secar em câmara climatizada a  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de  $50\% \pm 2\%$  durante  $48\text{h}$  e finalizado a sua secagem em uma estação *Rapid-Köethen* seguindo as recomendações da norma ISO 5269-2 (2004) e TAPPI T 205 sp-02 (2004).

O medidor de espessura modelo ME-1000 marca Regmed foi utilizado para determinar a espessura dos filmes de NFC seguindo as recomendações da norma TAPPI T 411 om-97 (1997).

#### 2.2.12 Análise mecânica de tração e alongamento dos filmes de NFC

As propriedades mecânicas estáticas dos filmes de NFC avaliadas foram a resistência à tração (RT) e o alongamento (RE). Os ensaios foram realizados no Centro de Pesquisa e Processos de Alimentos (CEPPA) da UFPR em equipamento texturômetro marca *Texture Analyzer Brookfield* modelo CT3 usando uma célula de carga  $25000\text{g}$  TA-DGA (conjunto de duplo aperto) conforme procedimentos descritos pela ASTM D 882-02 (2002). Para realização desses ensaios foram utilizados cinco corpos de prova retangulares com medidas de  $60\text{mm}$  de altura por  $25\text{mm}$  de largura, a distância entre garras foi de  $20\text{mm}$  e velocidade de carregamento do equipamento

foi de 1 mm.s<sup>-1</sup>, respectivamente. O percentual de RA foi calculado utilizando a equação 5 e a RT foi determinado usando a equação 6.

$$RA(\%) = \frac{(D_{ruptura} - D_{inicial})}{D_{inicial}} \cdot 100 \quad (5)$$

$$RT = \frac{F_{max}}{A} \quad (6)$$

Onde:

RA = Resistência ao Alongamento do filme (%);

D<sub>ruptura</sub> = Distância percorrida da garra no momento da ruptura da amostra (mm);

D<sub>inicial</sub> = Distância inicial entre as garras;

RT = Resistência à tração (MPa)

F<sub>max</sub> = Força máxima no momento da ruptura (N);

A = Área da seção do filme (m<sup>2</sup>).

#### 2.2.13 Análise dinâmico-mecânica dos filmes de NFC

Os ensaios dinâmicos mecânicos (DMA) foram realizados no Laboratório de Tecnologia da Madeira da EMBRAPA Florestas usando o DMA Q800 (TA instruments) no modo de tensão. O equipamento foi operado em 1Hz de frequência em faixa de temperatura de 20-250°C em rampa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup>. As amostras de filmes de NFC, em triplicadas, tiveram dimensões de 37 mm de comprimento por 6 mm de largura.

#### 2.2.14 Propriedades físicas de durabilidades dos filmes NFC

Testes práticos com produtos elaborados a partir de matérias-primas são de suma importância para avaliar, tanto as características do material, bem como definições de futuras aplicações.

A solubilidade em água (SOL) foi mensurada a partir de triplicatas de amostras de filmes de NFC em forma circular com diâmetros de 20mm. As amostras foram secas em estufa de ar forçado marca MARCONI a 105°C por 24 horas e pesadas em

balança digital analítica marca OHAUS modelo *adventurer*, em seguida foram imersos em 50 mL de água destilada dentro de Becker e mantidas sob agitação a 150 rpm por 24 horas a 25°C em incubadora marca Tecnal modelo TE-421, equipamento do Laboratório de Bioprocessos e Biotecnologia da UFPR. Após 24 horas as amostras foram novamente secas em estufa na mesma temperatura e pesadas em balança digital analítica para obtenção da massa seca. O cálculo foi realizado de acordo com a equação 7 conforme metodologia descrita por Gontard et al. (1994).

$$SOL (\%) = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \cdot 100 \quad (7)$$

Onde:

Sol (%) = Solubilidade da massa do filme em água

$M_i$  = Massa seca da amostra antes da solubilização expresso em (g)

$M_f$  = Massa seca da amostra depois da solubilização em água expresso em (g)

A permeabilidade ao oxigênio ( $PO_2$ ) foi determinada pelo método de Gurley que consiste em medir a resistência à passagem de ar em uma área circular de 6,45 cm<sup>2</sup> com uma pressão de 1,21 Kpa. O intervalo de tempo recomendado para este ensaio é de 5 a 1800 segundos para 100 mL de volume de ar. Acima dessa faixa de tempo, a norma TAPPI T 460 om-02 (2002) classifica-os como material impermeável. A  $Po$  foi calculada conforme as equações (8) e (9) segundo metodologia descrita por Wang et al. (2018).

$$TMPO = \frac{V}{A \cdot T} \quad (8)$$

$$PO_2 = \frac{TMPO \cdot E}{DPPO} \quad (9)$$

Onde:

$TMPO_2$  = Taxa média de passagem do oxigênio (cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia);

V = Volume de ar que atravessa a amostras (cm<sup>3</sup>);

A = área da amostra (m<sup>2</sup>);

T= Tempo (dia);

$PO_2$  = Permeabilidade ao oxigênio (cm<sup>3</sup>.µm/m<sup>2</sup>.dia.atm);

E = Espessura do filme (µm);

DPPO<sub>2</sub> = Diferença Parcial de Pressão do Oxigênio.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada pelo método gravimétrico, adaptado a partir da norma ASTM E96/96M-10 (2013) “Método de ensaio padrão para transmissão de vapor d’água em materiais”. Para tanto, foram usadas células circulares de permeação de alumínio medindo 151,66mm<sup>2</sup>x15mm (largura *versus* altura) com uma área de exposição circular do filme de 10,5 mm<sup>2</sup>. As células preenchidas com cloreto de cálcio anidro (CaCl<sub>2</sub>) foram seladas com silicone e acondicionadas em dessecador contendo solução saturada de NaCl (25°C e 65 ± 5% UR). O ganho de massa foi monitorado durante 7 dias com leitura diária. O cálculo foi realizado em cinco amostras de filmes de cada tratamento usando as equações (10) e (11) seguindo a metodologia Wang et al. (2018).

$$TMPVA = \frac{Tg \propto}{A.T} \quad (10)$$

$$PVA = \frac{TMPVA.e}{p.\Delta\%URE} \quad (11)$$

Onde:

TMPVA = Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (g<sub>(água)</sub>/m<sup>2</sup>.dia);

Tg α = Coeficiente angular da reta;

A = Área de permeação (m<sup>2</sup>);

T= Tempo (dia)

PVA = Coeficiente de permeabilidade a vapor de água (g<sub>(água)</sub>/m<sup>2</sup>.dia mmHg<sup>-1</sup>);

e = espessura do filme (μm);

p = Pressão saturada de vapor de água na temperatura de 25°C (23,69 mmHg);

Δ%URE = Umidade relativa a 25°C (65%).

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1 Parâmetros da Polpa Organosolv Alcalina

A Tabela 2 apresenta o rendimento bruto e número *Kappa* nas diferentes formulações do licor nas avaliações preliminares da polpa organosolv alcalina.

TABELA 2 - RENDIMENTO BRUTO E NÚMERO KAPPA NAS DIFERENTES FORMULAÇÕES DO LICOR DA POLPA ORGANOSOLV ALCALINA.

Etanol/Água (%)	Rendimento Bruto (%)	Número Kappa
50/50	73,5	12,5
60/40	73,6	11,3
70/30	73,5	13,0
80/20	74,5	11,1
<b>Média</b>	73,8 (±0,9)	12,0 (±0,5)

FONTE: O autor (2016)

NOTA: Valores entre parênteses representam o desvio-padrão

Ao analisar os resultados (tab.2) verificou-se que não houve diferenças expressivas para as variáveis do rendimento bruto e do número Kappa. Assim, por questões econômicas, foram elencados a composição de cozimento 50% etanol e 50% água, cujo rendimento foi 73,5% e número Kappa 12,5. Os valores de tempo, temperatura e percentual alcalino foram adotados com base nos diversos estudos da literatura. A Tabela 3 apresenta os parâmetros adotados para a produção das Polpas Organosolv Alcalinas neste estudo.

TABELA 3 – PARÂMETROS UTILIZADOS PARA A PRODUÇÃO POLPA ORGANOSOLV ALCALINA

Tempo <sup>(*)</sup> (min)	Temperatura <sup>(*)</sup> (°C)	Licor de cozimento <sup>(**)</sup>		Reagente alcalino <sup>(***)</sup>	Consistência <sup>(*)</sup>	
		Etanol (%)	Água (%)	NaOH (%)	Fibra (%)	Solvente (%)
60	160	50	50	6	1	6

FONTE: o autor (2016)

NOTA:(\*) Fatores operacionais fixos

(\*\*) Componente variável

(\*\*\*) Componentes Fixos

Estudos sobre a composição do licor de cozimento usando etanol como solvente principal, uso de catalisadores, variáveis de temperatura e tempo de

cozimento exercem influência no rendimento e na qualidade das polpas. Jiménez et al. (2002), Sarkanen (1990) e Girard (1998), ao avaliarem diversas composições de licor nas polpas organosolv alcalinas, sugerem que a melhor formulação é o etanol e água em partes iguais. Em licor de cozimento composto por menos de 40% de etanol a capacidade de deslignificação diminui drasticamente (XU; LI; ZHANG, 2007; AKGUL; KIRCI, 2009), pois teor de etanol na dissolução da lignina atinge o seu pico máximo com 50% (GIRARD, 1998).

Dentre os fatores operacionais, a temperatura também é um fator importante que pode influenciar nos rendimentos e no grau de deslignificação (DÍAZ et al. 2004). Temperaturas até 180°C são recomendadas, pois acima desta faixa, as consequências são a degradações de carboidratos (AKGUL; KIRCI, 2009).

Em relação ao uso de catalizadores, estudos mostraram que os seus efeitos junto a solventes orgânicos podem acelerar a deslignificação, contudo em elevadas concentrações, podem afetar negativamente os índices de cristalinidade e o grau de polimerização (BALI et al., 2015; AKGUL; KIRCI, 2009). De outro modo, foram observados que sua adição permitiu reduzir a temperatura de cozimento de 180°C para 150°C sem afetar a taxa de deslignificação (SARKANEN, 1990). Em composições típicas de licor de polpação usando etanol, é usual utilizar até 10% de NaOH sem causar prejuízo na polpa (MUURINEN, 2000).

A principal dificuldade na produção de polpa organosolv alcalina usando solvente a base de etanol deve-se especialmente à precipitação da lignina ao final da polpação (AKGUL; KIRCI, 2009), isso tende a acontecer durante a lavagem (XU; LI; ZHANG, 2007). Entretanto, a lignina precipitada pode ser removida com facilidade depurando a polpa em solução etanol/água, em iguais proporções, em temperaturas mais elevadas (YÁÑEZ; ALONSO; PARAJO, 2003). Segundo Xu, Li e Zhang et al. (2007) a principal razão da precipitação da lignina é a diminuição da temperatura e da concentração de etanol. Após a polpação organosolv Ni e Heiningen (1996) conseguiram reduzir o número *Kappa* de 54 para 31,2 depurando a polpa com solução de etanol e água em partes iguais.

### 2.3.2 Análise química das polpas celulósicas branqueadas

As composições químicas das fibras de rami branqueadas obtidas após as análises estão apresentadas na Tabela 4.



TABELA 4 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DO RAMI APÓS BRANQUEAMENTOS

Holocelulose	$\alpha$ Celulose	Hemiceluloses	Lignina ácida insolúvel	Lignina ácida solúvel
96,6 ( $\pm 0,5$ )	79,4 ( $\pm 1,7$ )	17,2 ( $\pm 0,8$ )	0,4 ( $\pm 0,23$ )	0,3 ( $\pm 0,15$ )

FONTE: O autor (2018).

NOTA: Valores entre parentes representam o desvio-padrão.

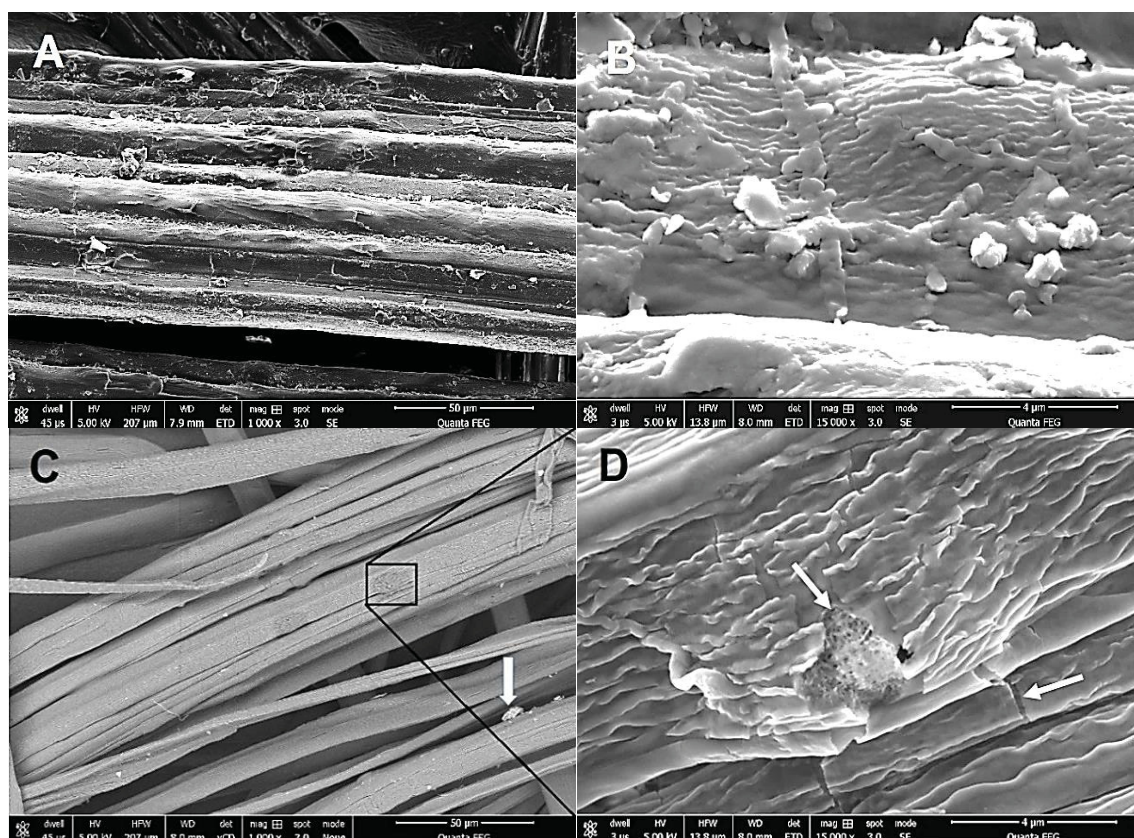
Os processos químicos para branqueamentos de polpas em geral promovem alterações em suas constituintes. Nos tratamentos realizados com NaOH, por exemplo, a remoção da lignina é menos severa pois preserva os constituintes da fibra. Sarkar et al. (2010) e Li et al. (2015) apresentam para as fibras do rami índices de 86,9% ( $\alpha$ -celulose), 5% ( $\beta$ -celulose), 14,8-17,9% (hemiceluloses), 0,8-1,5% (lignina). Comparando aos valores encontrados no presente estudo, observa-se que estão dentro dos índices esperados com exceção das hemiceluloses. A presença de hemiceluloses em maiores quantidades na parede celular representa um diferencial positivo, pois ela leva ao inchaço das fibras e consequente aumento das áreas de contato (MODENBACH; NOKES, 2014; PICKERING; ARUAN EFENDY; LE, 2016). Segundo Iwamoto, Abe e Yano (2008) as hemicelulose servem como inibidores da coalescência de microfibrilas, contribuindo para a facilidade nos processos de nanofibrilação. Em seus experimentos com polpas com elevadas concentrações de hemicelulose teriam obtido NFC entre 10-20 nm com uma única passagem no moinho.

Ao contrário é para as xilanas, um dos componentes mais comuns nas hemiceluloses, suas baixas concentrações favorecem a formação de redes de fibrilas que podem resultar em produtos à base de lignocelulose melhores, ou seja, mais estruturados (AROLA et al. 2013). Segundo Pandey (2007), o rami apresenta uma das menores concentrações de xilose entre as fibras vegetais, Li et al. (2015) ao analisar os rendimentos de polissacarídeos encontrou 1,25% de xilanas, o que pode representar um aspecto positivo para o desenvolvimento de produtos de valor agregado, como géis mais consistentes e filmes finos mais resistentes (AROLA et al. 2013).

### 2.3.3 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras de rami em diferentes estágios

As análises da microestrutura foram realizadas por meio de MEV nos aumentos de 1.000x e 15.000x, que possibilitaram visualizar detalhes das superfícies nos diferentes estágios. As Figuras 6-A e B mostram a superfície das fibras após a Polpação Organosolv Alcalina e as Figuras 6-C e D exibem as fibras após os processos de branqueamento.

FIGURA 6 – IMAGENS DE MEV DAS FIBRAS DE RAMI EM DIFERENTES ESTÁGIOS



FONTE: O autor (2018)

LEGENDA: (A) Feixe de fibras após a polpa organosolv alcalina, aumento de 1.000x.  
 (B) Parede da fibra após a polpa organosolv aumento de 15.000x.  
 (C) Feixe de fibras da polpa deslignificada (2ª etapa) aumento de 1.000x.  
 (D) Parede da fibra deslignificada (2ª etapa) aumento de 15.000x

As imagens de MEV da Figura 6-A e B corroboram com as descrições feitas por Hearle (1963), Morton e Hearle (1993), ou seja, superfície áspera com estrias longitudinais, semelhante a rachaduras ou fissuras, parede celular grosseira e falta de torção. O rami possui entre 20% e 40% de goma, composta principalmente por pectina e hemiceluloses (DUAN et al. 2011). Segundo Mitra et al. (2014) as gomas são misturas heterogêneas de carboidratos, principalmente de pectina e outros polissacarídeos (manose, galactose, ramnose, arabinose, xilanas, etc.), solúvel em

água e soluções alcalinas, para sua utilização a nível industrial e necessário passar pelo processo degomagem.

A Fig. 6-A mostra as fibras parcialmente purificadas, mas ainda agrupadas em feixes. Nos processos de polpação as macromoléculas de ligninas e outros componentes solúveis em meio aquoso e alcalino são fragmentados. A eficiência do processo pode ser observada pela separação das fibras dos feixes. Normalmente são necessários tratamentos complementares como os branqueamentos para se obter a celulose na sua forma mais pura.

A Figura 6-D mostra os efeitos do processo de branqueamento onde é observada a ruptura da parede celular, isso se deve à quebra de ligações éster intermoleculares que ligam às hemiceluloses e a hidrólise da lignina ocasionado pela penetração do NaOH nas paredes internas, promovendo o inchamento. Segundo Nakano; Tanimoto e Hashimoto (2013) isto se deve a contração das cadeias cristalinas produzindo o encurtamento das microfibrilas.

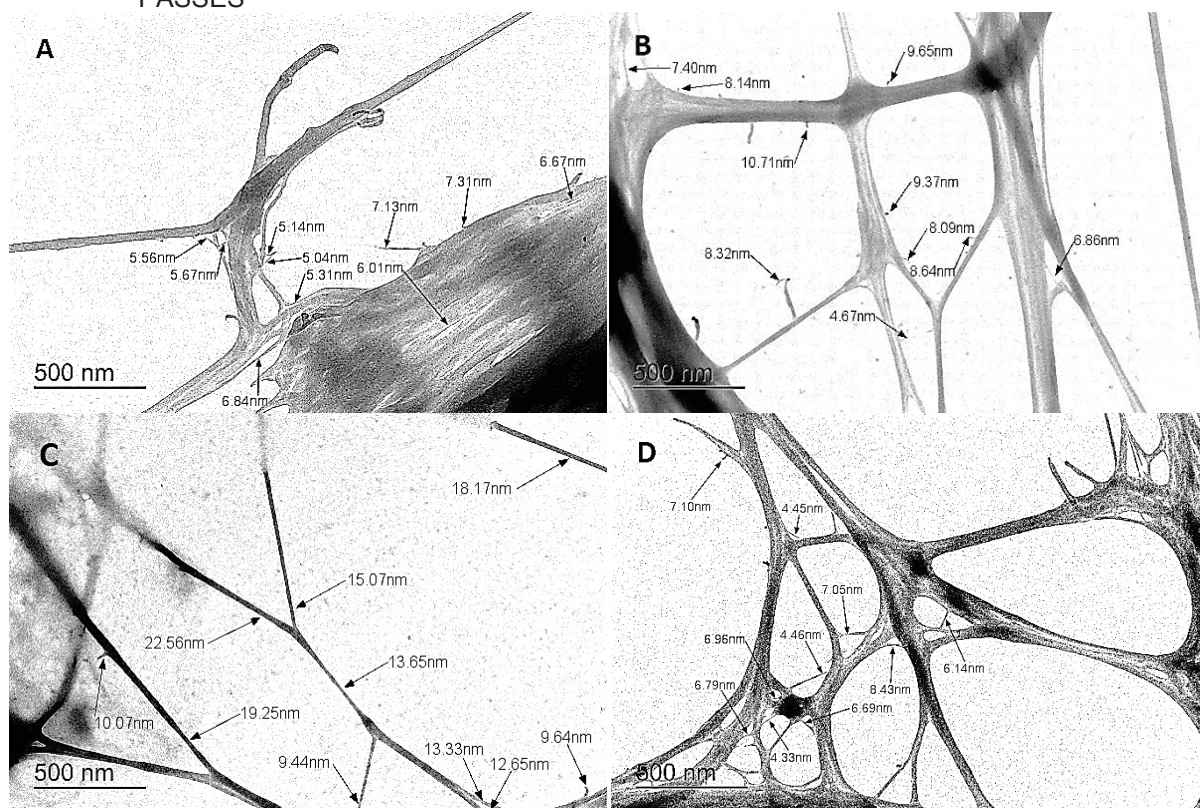
O uso de soluções alcalinas, como por exemplo o NaOH, nos processos de deslignificação se mostra bastante eficientes, segundo Ni e Heiningen (1996) elas podem reduzir a lignina residual (número *kappa*) em até 50%. Além disso, ele expõe ao máximo o teor de celulose, resultado em inchaço da biomassa e aumento da porosidade facilitando o processo de desfibrilação (MODENBACH; NOKES, 2014). Além disso, o NaOH pode ser recuperado e reciclado, e aqueles consumidos durante o pré-tratamento muitas vezes são incorporados na polpa na forma de cristais de sal, conforme indicado na Figura 6-C (CARVALHEIRO; DUARTE; GIRIO, 2008).

#### 2.3.4 Análise das NFC por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e medições de suas dimensões

As imagens por MET da morfologia das NFC de rami produzidas com 1, 3, 5 e 10 passes com as respectivas medições, estão apresentadas nas Figuras 7-A, B, C e D.



FIGURA 7 – IMAGENS DAS NFC POR MET PRODUZIDAS COM DIFERENTES NÚMEROS DE PASSES



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (A) NFC com 1 passe; (B) NFC com 3 passes; (C) NFC com 5 passes; (D) NFC com 10 passes.

A partir de observações dos aspectos gerais pode-se inferir que em nenhum tratamento foi identificadas estruturas totalmente homogêneas, algumas estão dispostas individualmente e/ou agrupadas em feixes envoltos por matrizes de celulose. Os resultados apresentados demonstram que, independentemente do número de passes, o processo de moagem por fricção ultrafina teve força suficiente para desfibrilar as fibras de celulose do rami.

Segundo Kalia et al. (2011), as NFC obtidas por processos mecânicos não apresentam aspectos completamente homogêneos, podem conter nanofibras de diferentes espessuras e tamanho formando uma estrutura reticulada. Andresen e Stenius (2007) esclarecem que estas suspensões de NFC podem conter certas quantidades de fragmentos de tamanhos maiores e outras não completamente fibriladas, ou seja, agrupadas em feixes. As aglomerações de NFC por suspensão de celulose, segundo Zimmermann, Pohler e Geiger (2004), são devido à alta densidade de grupos de hidroxilas formadas na superfície das microfibras. Em relação à

quantidade dessa estrutura, Moon et al. (2011) afirmam estar diretamente ligada à fonte de onde são extraídas. Zimmermann, Bordeanu e Strub (2010) analisaram diferentes tipos de fibras com variações nos números de passes para preparação de NFC, todas apresentaram aspectos no formato de redes com estruturas heterogêneas.

A Tabela 5 apresenta os resultados das medições dos menores diâmetros encontrados das NFC nos diferentes números de passes. Tais medidas foram realizadas por meio do *software ImageJ* a partir de medições extraídas das imagens de MET (Figura 7-A, B, C e D), com ampliações de 15.000x vezes.

TABELA 5 – MEDIÇÕES DOS MENORES DIÂMETROS DAS NFC

NFC	Números de Passes				Média
	1	3	5	10	
	6,07nm <sup>b</sup> (±0,85)	8,18nm <sup>b</sup> (±1,66)	14,38nm <sup>a</sup> (±4,42)	6,24nm <sup>b</sup> (±1,38)	8,72nm

FONTE: O autor (2018)

NOTA: Valores entre parênteses representam o desvio-padrão.

Valores seguidos da mesma letra não possuem diferenças significativas pelo teste de Tukey; relação  $f=24,37$  e valor de  $p < 0,0001$

Analisando os dados das medições obtidas é possível inferir que elas não apresentaram um comportamento linear, neste estudo as medidas variaram entre 6.07nm e 14.38nm, semelhante aos valores encontrados por Sun et al. (2018). Além disso, os valores encontrados nos grupos 1, 3 e 10 passes não exibiram diferenças estatísticas significativas. Em 5 passes foi observado uma pequena diferença de tamanhos, mas não é possível afirmar que são padrões diferenciados, e sim uniões entre nanofibras. Em nanopartículas, independentemente do tipo de material, há uma tendência natural intrínseca de se aglomerar, ou seja, quase 50% dos átomos podem estar na superfície da partícula, que tem uma elevada área e energia superficial (KARGARZADEH et al. 2017). Os materiais celulósicos, quando secos, passam por simultâneas e irreversíveis aglomerações, reorganizações e co-cristalizações oriundas das forças atrativas presentes na superfície da celulose. Nas celulosas nanocristalinas, as forças de atração são ainda maiores devido às ligações de hidrogênio, sua energia estimada estaria em  $7.5 \times 10^{-16}$  J, nos coloides, por exemplo, elas corresponderiam a duas vezes mais as forças de Van der Waals (KHOSHKAVA; KAMAL, 2013).

Investigações em relação às influências do número de passes sobre o diâmetro das NFC concluíram que não existe padrões e que os diâmetros podem estar

em faixas de tamanho que pode variar entre 4 e 100nm (WANG; LI; ZHANG, 2013; MOON et al., 2011; CHIRAYIL; MATHEW; THOMAS, 2014; LAVOINE et al., 2012; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). Outros fatores também podem contribuir para obter variações de diâmetro, como por exemplo, diferentes tipos de matéria-prima (TANIGUCHI; OKAMURA, 1998; ALEMDAR; SAIN, 2008; WANG; LI; ZHANG, 2013).

### 2.3.5 Índice de Cristalinidade das NFC por Difração de Raio-X

O índice de Cristalinidade (Icr) nas fibras naturais está diretamente ligado ao seu principal componente que é a celulose. Desse modo, maiores quantidade de celulose tende a exibir elevados índices de material cristalino. Segundo Batra (2007) as fibras do rami naturalmente possuem elevado grau de cristalinidade em torno de 74%, comparável ao algodão.

A Figura 8-A apresenta o difratograma relativo as etapas de preparação das fibras. Após a POA, verifica-se um Icr de 82,9%, depois do Brq-1 ele se eleva para 85,2% e atinge seu pico máximo em 85,8% no Brq-2. A Figura 8-B exibe o difratograma dos filmes de NFC nos diferentes números de passes. Para 1 e 5 passes observa-se os maiores Icr com 77,9% e 77,0% e os menores com 3 e 10 passes com 76,5% e 76,3%, respectivamente.

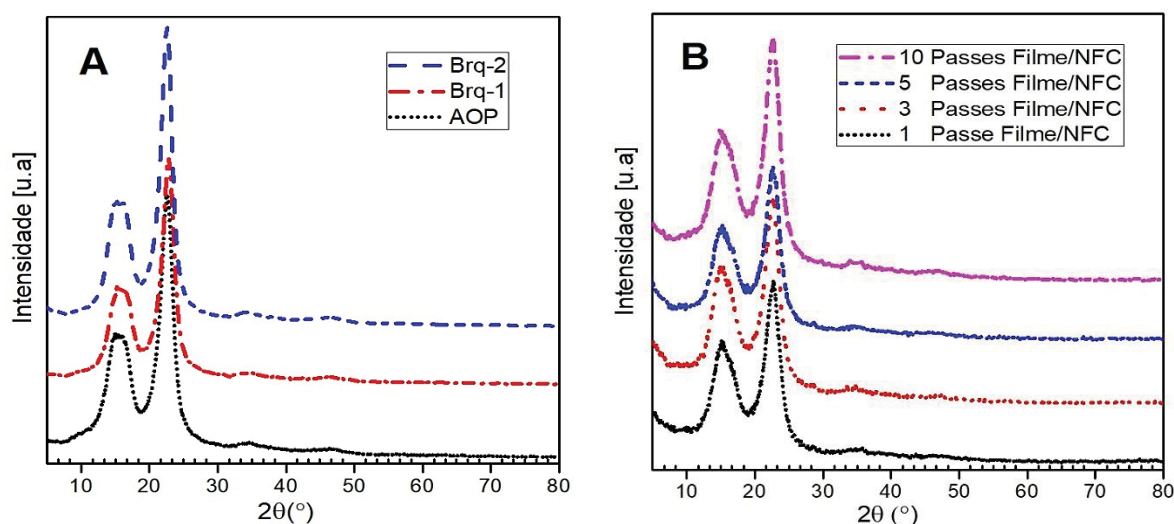
Em ambos os difratograma (Figura 8-A e B) observa-se três picos cristalinos bem definidos em torno de 16,4°, 22,6° e 34,6° em 2 $\theta$ , correspondendo aos planos cristalinos (101), (200) e (040). Tais planos cristalográficos são componentes característicos da celulose cristalina I $\beta$  (PENG et al. 2013; FRENCH; CINTRÓN, 2013; FRENCH, 2014; KALITA et al. 2014).

Analizando as etapas do processo através do difratograma (Figura 8-A), observa-se que a sucessão de tratamentos químicos (Brq-1 e Brq-2) com soluções alcalinas, mesmo em baixa concentrações, produziram a elevação do Icr em 3,4%.

Sendo o NaClO<sub>2</sub> (Brq-1) e NaOH (Brq-2) agentes oxidantes, estes quebram ligações glicosídeas das cadeias de celulose cristalinas, promovendo a dissolução de substâncias de natureza amorfas, como por exemplo, as pectinas, lignina e hemicelulose, bem como a eliminação dos extrativos solúveis em água quente. Tais reações estão diretamente ligadas ao aumento do Icr nas fibras do rami.

Comparando os resultados entre as fibras (Brq-2) de rami e os filmes/NFC com 1 passe, houve uma diminuição de 9,6% do Icr. Em relação aos diferentes tratamentos entre os filmes (Figura 8-B), o Icr foi cerca de 2%. Como o processo de preparação é puramente mecânico, essas alterações podem estar ligadas em parte por decomposição de hemicelulose e quebra de cadeias das regiões cristalinas.

FIGURA 8 – DIFRATOGRAMA DE RAIO-X DAS POLPAS ORGANOSOLV, DAS POLPAS BRANQUEADAS E DOS FILMES DE NFC NOS DIFERENTES NÚMEROS DE PASSES



FONTE: O autor (2018)

A alteração do Icr pode estar ligada a vários fatores e condições de processo. Song et al. (2018) avaliaram o Icr de fibras de rami tratadas com soluções alcalinas em baixas concentrações entre 1-3% em diferentes condições de processo. Para a fibra natural (63,33%), no método de explosão a vapor (66,19%), por câmara de vapor (76,65) e por cozimento (78,94%).

De outro modo, nos tratamentos mecânicos a tendência é a redução do Icr. Xu et al. (2015) analisaram as variações do Icr em fibras de coco tratadas com solução de  $\text{NaClO}_2$  e  $\text{NaOH}$  a 1% e NFC em diferentes condições no processo mecânico. Para as fibras não tratadas (38,00%), para as pré-tratadas (70,36%), nas NFC processadas com 10 mim. (71,00%), com 15 mim. (71,20%) e com 20 mim. (67,20%).

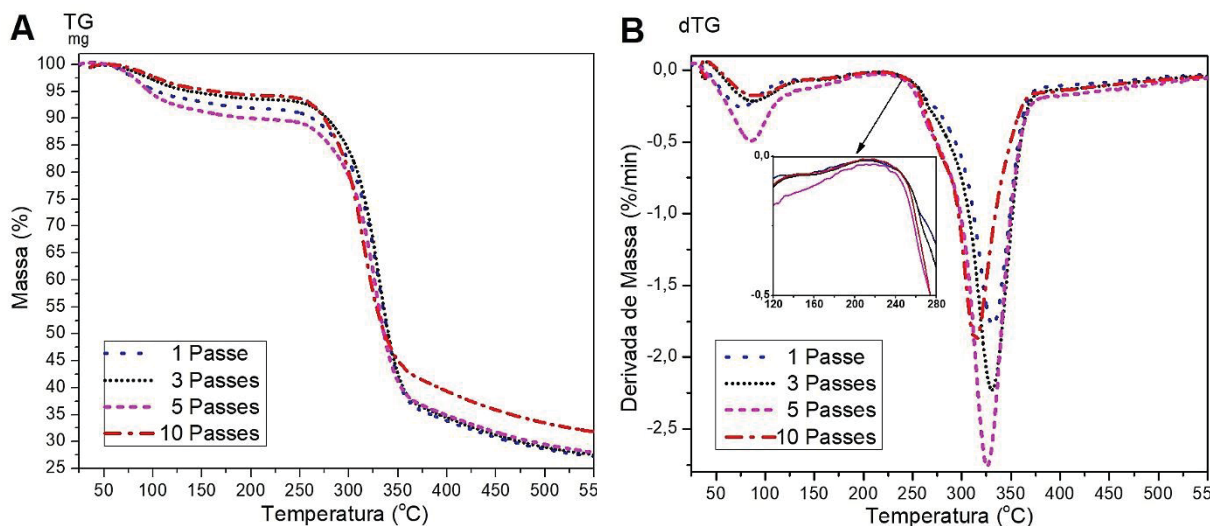
Pacaphol e Aht-Ong (2017) avaliaram o Icr da fibra de cânhamo em diferentes estágios, seus procedimentos de branqueamento foram semelhantes aos adotados neste estudo. Nas fibras “*in natura*” obteve (61,37%), depois do branqueamento (82,90%), nas NFC processadas no moinho com 15 min. (79,36%), com 30 min. (78,92%) e 60 min. (72,19%).



### 2.3.6 Análises Termogravimétricas (TG/dTG)

Os resultados das análises termogravimétricas dos filmes com 1, 3, 5 e 10 passes estão apresentados na Figura 9-A e B, respectivamente.

FIGURA 9 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS NFC NOS DIFERENTES NÚMEROS DE PASSES



FONTE: O autor (2018)

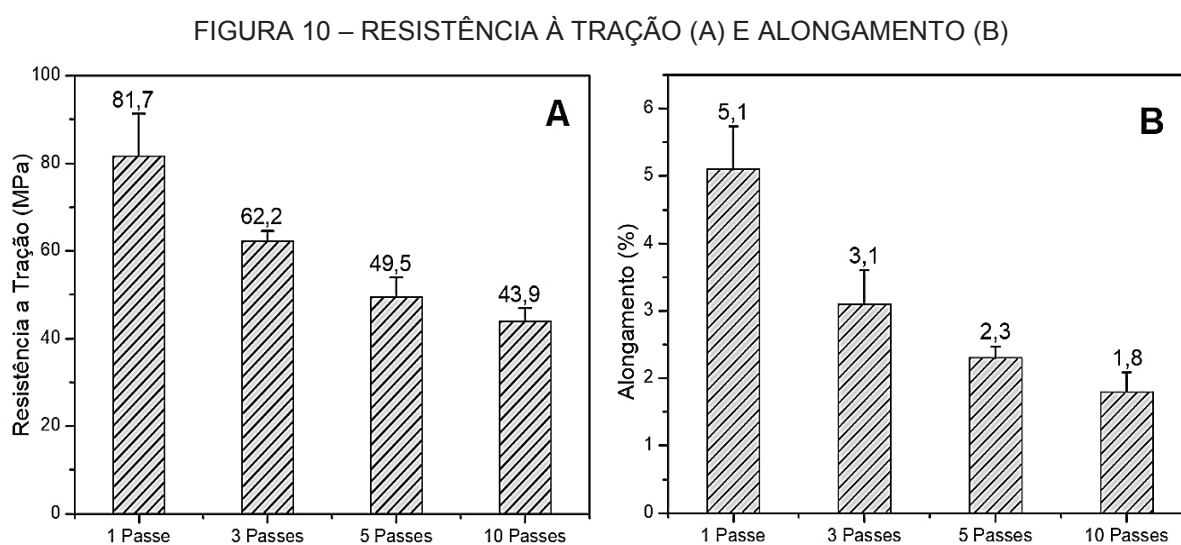
O primeiro evento térmico (Figura 9-A) teve seu início com a perda de massa na faixa de 1,27-2,09% a 76,3-92,4°C devido à evaporação da água e degradação de alguns compostos de baixo peso molecular da celulose (TOMCZAK, SYDENSTRICKER; SATYANARAYANA, 2007). O segundo evento começa na faixa de 124,2-278,2°C com perda de massa entre 8,4 e 12,4%, e representa a despolimerização térmica das hemiceluloses e a quebra das ligações glicosídicas da celulose (CHIRAYIL; MATHEW; SABU, 2014). Ao contrário da celulose, as hemiceluloses apresentam estrutura randômica e amorfa com menor estabilidade térmica (POLETTTO; ORNAGHI; ZATERRA, 2014), o que pode ser observado no detalhe do termograma (Figura 9-B). O próximo evento térmico consiste na decomposição da celulose representada pelo pico máximo de temperatura na faixa de 314-332°C com perda de massa de 32,1-40,8%. Em outras palavras, a perda de massa para 1 e 3 passes foi de 40,8 e 39,5%, enquanto 5 e 10 passagens apresentaram perda de massa de 39,9 e 32,1%, respectivamente (Figura 9-A). Pequenas mudanças na estabilidade térmica podem ser evidenciadas por uma mudança no pico de degradação máxima da celulose. O pico máximo permaneceu

estável até 3 passes ( $\sim 331^{\circ}\text{C}$ ). Dessa maneira, foi constatado que a temperatura do pico máximo da degradação da celulose diminuiu com o aumento do número de passagens no moinho, atingindo  $325^{\circ}\text{C}$  para 5 passes e  $314^{\circ}\text{C}$  para 10 passes (Figura 9-B). Isto pode estar relacionado com a decomposição mecânica da celulose cristalina por condições severas no processo de moagem, especialmente em 10 passes (Figura 9-A). Em relação aos picos de degradação de lignina, não puderam ser ilustrados nos termogramas, pois, conforme indicado anteriormente nas análises químicas, seu conteúdo presente nas fibras de rami foi mínimo, em torno de 0,69%.

A remoção parcial de hemicelulose, lignina e pectina nas NFC, que têm as temperaturas de decomposição mais baixa, nos tratamentos químicos que antecedem os processamentos mecânicos, tendem a melhorar a estabilidade térmica das fibras, pois proporciona maiores lcr na celulose (MAHESWARI et. al. 2012). Contudo, os tratamentos mecânicos mais intensos, realizados no moinho, pode reduzir a estabilidade térmica pela decomposição da celulose cristalina (MORAN et al. 2008).

### 2.3.7 Propriedades mecânicas dos filmes de NFC

Os resultados de resistência à tração e alongamento dos filmes de NFC produzidos nos diferentes passes estão representados na Figura 10-A e B, respectivamente.



FONTE: O autor (2018)

Analisando o comportamento dos filmes é possível inferir que, tanto a resistência à tração, como o alongamento na ruptura diminuíram com o aumento do número de passes durante a etapa de moagem (Figura 10-A e B). Na resistência à tração a redução foi de 53,7%, para o alongamento na ruptura a diminuição foi de 35,3%, comparando 1 e 10 passes. Estudos anteriores observaram que maiores números de passes no processo de moagem, podem reduzir o diâmetro e o comprimento das NFC e, conseqüentemente, afetar negativamente suas propriedades (CHUN et al. 2011; IWAMOTO; ABE; YANO, 2008), conforme ilustrado neste estudo (Figura 10-A).

Os processos de fibrilações têm como finalidade abrir as paredes celulares expondo as fibrilas, estas se apresentam inchadas e mais flexíveis, processo que proporciona a formação de zonas cristalinas mais acessíveis para a desconstrução mecânica gerada pelos discos do moinho (NAIR et al. 2014). Neste contexto, Mao et al. (2017) investigou as propriedades das nanofibrilas na forma de filmes e concluiu que a resistência mecânica também está diretamente relacionada à formação de ligações de hidrogênio, formadas durante o processo de produção e secagem.

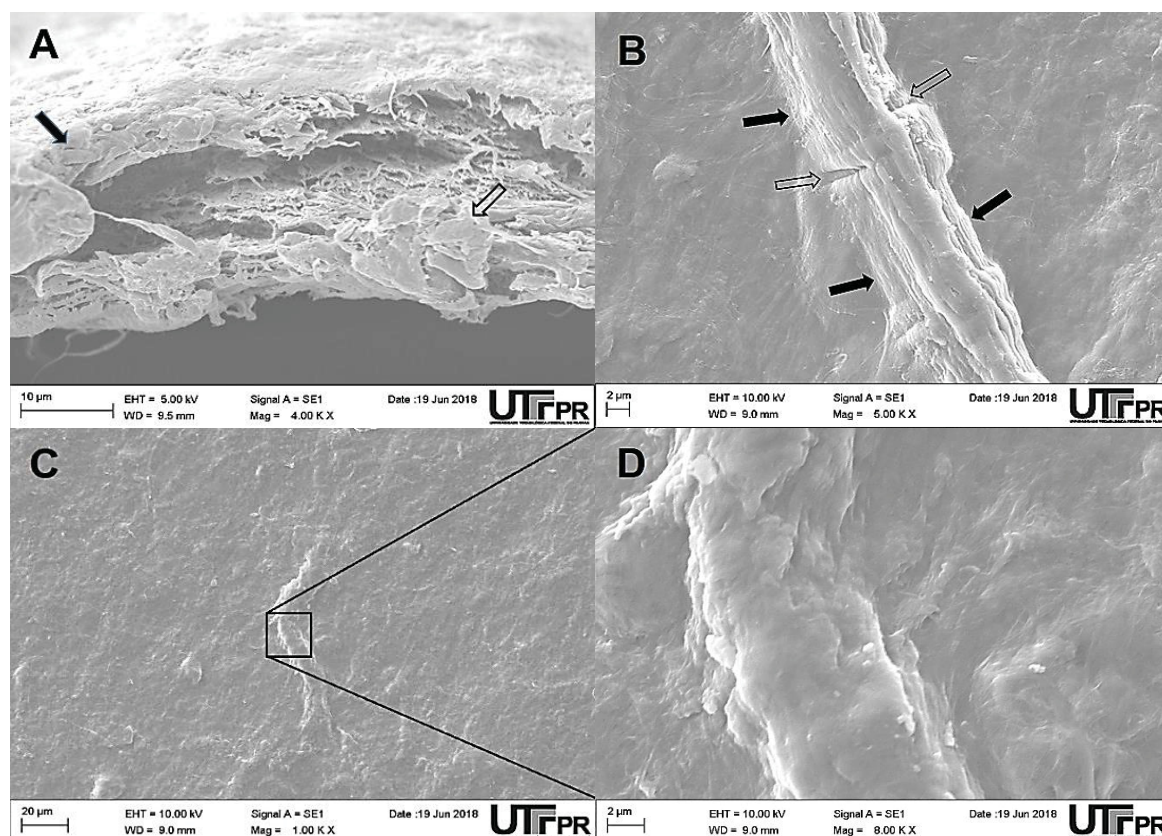
Em relação à redução das propriedades de tração, as degradações das hemiceluloses observadas no TGA, possivelmente podem estar relacionadas ao aumento do número de passes. Segundo Molin e Teder (2002), a presença de hemiceluloses é importante para manter valores mais elevados de rigidez e resistência à tração nas folhas de papel, pois em elevadas concentrações proporciona a maior formação de ligações de hidrogênio. Estas contribuem para a melhor adesão entre as nanofibrilas de celulose no estado seco, melhorando a rigidez e a resistência dos filmes (IWAMOTO; ABE; YANO, 2008).

A diminuição do alongamento na ruptura (Figura 10-B) e o padrão morfológico observado na Figura 11-B sugerem que a perda de resistência gradual é devido à diminuição das ligações de hidrogênio e conseqüente ruptura das fibrilas, especialmente nas regiões superficiais onde estão mais concentradas. Estes mesmos aspectos também foram observados nos estudos de Siró e Plackett (2010) e Mao et al. (2017).

A Figura 11-A ilustra ruptura filme de NFC com 3 passes após ensaios de tração, nela observa-se fratura frágil com mínima deformação elástica na superfície (flecha preta), ou seja, ruptura abrupta e na parte inferior (flecha transparente) fratura dúctil com deformações plásticas extensas, ou seja, rupturas graduais. A Figura 11-B

exibe ruptura internas de feixes de nanofibrilas (flecha transparente) com forte ancoragem superficial da matriz de celulose (flecha preta) nos filmes, comportamento ocorrido durante os ensaios de tração.

FIGURA 11 – IMAGENS DE MEV DE FRATURAS APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO E SUPERFÍCIE DOS FILMES DE NFC



FONTE: O autor (2018)

LEGENDA: (A) Ruptura do filme com 3 passes em 400x, flechas em preto são fraturas dúcteis e flechas brancas fraturas frágeis; (B) Fraturas de nanofibras na superfície do filme em 500x, flechas pretas são ancoramento da matriz de celulose e flechas transparente rupturas internas de agrupamentos de NFC; (C) Morfologia da superfície em 100x (D) e detalhe em 800x.

Fraturas frágeis foram comumente observadas nas rupturas de fibras para polpas com maiores concentrações de hemiceluloses (MOLIN; TEDER, 2002). Como ressaltado neste estudo, diversas pesquisas também tem confirmado a contribuição positiva das hemiceluloses nas propriedades mecânicas mais elevadas nas fibras celulósicas e seus produtos, pois em elevadas concentrações proporcionam melhores ligações entre fibras (HANNUNKSELAS; HOLMBOM, 2004; SCHÖNBERG et al. 2001, IWAMOTO; KENTARO; YANO, 2008).

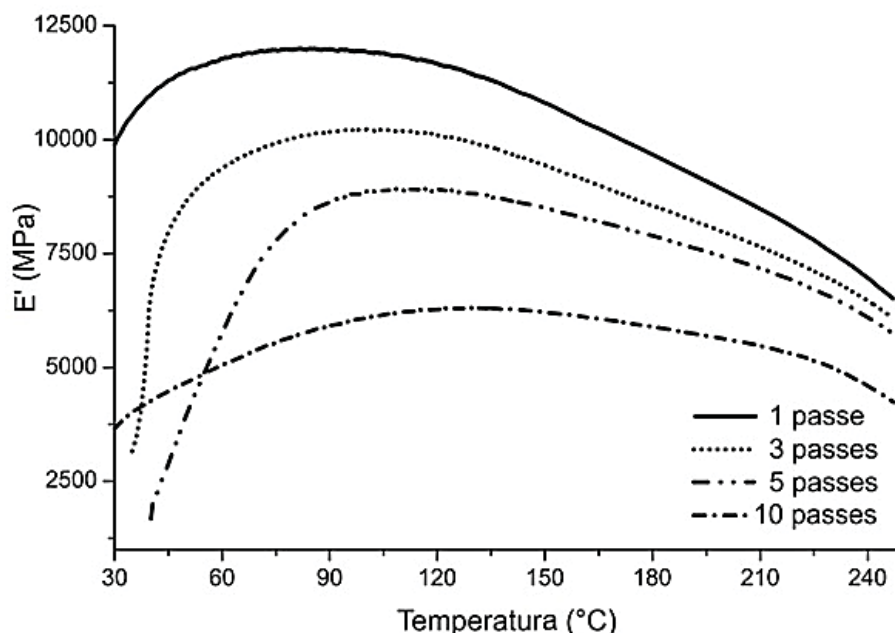
Em estudos realizados com filmes produzidos com diferentes tipos de secagem, Syverud e Stenius (2009) obtiveram elevada resistência à tração (104 Mpa)

e menores índices nas propriedades de alongamento (5,3%) para filmes produzidos pelo “*solvent casting method*”.

Nos processos de secagem as energias de ligações de hidrogênio são muito mais fortes nos filmes com nanocelulose e estão concentradas nas regiões superficiais (Figura 11-C), devido à acentuada perda de moléculas de água, e isso produz elevadas tensões superficiais proporcionando maior rigidez (PENG et al., 2013; MAO et al. 2017). Este efeito se torna ainda mais evidente quando feixes de NFC estão presentes na superfície, como pode ser observado na Figura 11-D. Lagaron, Catalá e Gavara (2004) destacam que a elevada densidade coerciva na superfície é devido à imobilidade dos segmentos moleculares atribuída às fortes ligações de hidrogênio, tornando as regiões superficiais mais densas e impermeáveis.

Para elucidar melhor os efeitos do número de passes no comportamento mecânico dinâmico em função da temperatura, os filmes de NFC foram estudados por testes termomecânicos dinâmicos (DMA). Os resultados de DMA estão apresentados na Figura 12.

FIGURA 12 – MÓDULO DE ARMAZENAMENTO POR DMA PARA FILMES DE NFC PRODUZIDOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES



FONTE: O autor (2018)

Analisando os resultados da Figura 12, foi observado que nos estágios iniciais, o módulo de armazenamento ( $E'$ ) teve um ligeiro aumento devido à menor



perda de água, com o aumento da temperatura esta propriedade diminuiu. Essa redução de  $E'$  em função da temperatura está relacionada ao amolecimento do material e a perda da capacidade de manter as ligações entre as fibrilas (SHEYKHNAZARI et al. 2016).

O  $E'$  dos filmes de NFC (Figura 12) diminuiu com o aumento do número de passes, apresentando menor elasticidade e perda de energia, especialmente para 5 e 10 passes. Esse comportamento corrobora com o padrão encontrado nos parâmetros de alongamento na ruptura (Figura 10-B). Os valores médios de  $E'$  foram  $10,78 \pm 1,94$  GPa,  $9,13 \pm 2,49$  GPa,  $8,50 \pm 0,56$  GPa e  $5,79 \pm 0,71$  GPa para 1, 3, 5 e 10 passes, respectivamente. Isso sugere uma perda de propriedade devido à degradação mecânica e por redução das ligações de hidrogênio das NFC em 5 e 10 passes, consequentemente uma rede de interconexões mais pobre (interações fibra-fibra) contribuiu para criar um material com propriedades viscoelásticas indesejáveis. Assim, filmes produzidos com maiores quantidades de passes, especialmente 10 passes, podem não ser úteis em condições reais que exigem alto desempenho mecânico em temperaturas mais elevadas, devido à sua fragilidade.

### 2.3.8 Propriedades físicas de durabilidade dos filmes de NFC

Testes práticos são úteis para investigar a durabilidade das nanoestruturas fornecendo mais informações sobre seu comportamento em condições reais de uso (Tabela 6).

TABELA 6 – VALORES MÉDIOS DE TEOR DE UMIDADE, ATIVIDADE EM ÁGUA, SOLUBILIDADE EM ÁGUA, PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO, PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA DOS FILMES DE NANOCELULOS DE RAMI PRODUZIDOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES.

Passes (n)	Teor de Umidade (%)	Atividade em Água	Solubilidade em Água a 25°C (%)	Permeabilidade ao Oxigênio $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{atm}$	Permeabilidade ao Vapor de Água $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{atm}$
1	10,9 ( $\pm 2,03$ )	0,64 ( $\pm 0,03$ )	1,85 ( $\pm 0,57$ )	1800 (*)	51,0 ( $\pm 1,39$ )
3	10,6 ( $\pm 0,77$ )	0,70 ( $\pm 0,03$ )	2,07 ( $\pm 0,76$ )	1800 (*)	56,8 ( $\pm 1,47$ )
5	12,3 ( $\pm 1,22$ )	0,71 ( $\pm 0,01$ )	2,18 ( $\pm 1,06$ )	1800 (*)	61,6 ( $\pm 2,44$ )
10	12,4 ( $\pm 1,75$ )	0,72 ( $\pm 0,02$ )	2,43 ( $\pm 1,17$ )	1800 (*)	66,6 ( $\pm 1,08$ )

FONTE. O autor (2018)

LEGENDA: (\*) Valor máximo estabelecidos pela norma TAPPI T 460 om-02 para papéis impermeáveis.

Valores entre parênteses corresponde ao desvio-padrão.

O teor de umidade foi entre 10,9% a 12,4%, um pouco acima de estudos de Kumar et al. (2014) que apresentou 9,72%. Segundo Hubbe et al. (2017) e Wang et al. (2017) satisfatórias propriedades de umidade normalmente não oferecem superiores propriedades de barreira ao oxigênio, fato também observado neste estudo.

A atividade em água (Aa) a 25°C, por sua vez, apresentou valores entre 0,64 e 0,72, tais parâmetros apontam para satisfatória capacidade de conservação e prevenção de propagação microbiana nos alimentos (LEWICKI, 2004). Para evitar o crescimento microbiano na maioria dos alimentos, a Aa deverá estar entre 0,6 e 0,79 (VAN DEN BERG e BRUIN, 1981; BELL e LABUZA, 1992).

Para a permeabilidade ao oxigênio ( $P_{O_2}$ ) os filmes apresentaram médias acima de  $1800 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{atm}$  que, segundo a norma ASTM T 460-om (2016), os caracteriza como papéis impermeáveis. Independentemente do grau de nanofibrilação, os resultados da  $P_{O_2}$  são sempre elevados (AULIN, GÄLLSTEDT e LINDSTRÖM, 2010). Todas as condições de preparação utilizadas para produzir os filmes de NFC resultaram em elevados índices de  $P_{O_2}$ , isso pode ser parcialmente explicado pelo padrão da morfologia apresentada na superfície (Figura 11-C e D), ou seja, superfície uniforme, não porosa e compacta. Tal propriedade de barreira também é essencial para bloquear os gases.

Para a PVA os valores médios estiveram entre 51,0 e 66,6  $\text{g} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^3 \cdot \text{dia} \cdot \text{atm}$  (Tabela 6). Para Wang et al. (2017) a faixa entre 40-400  $\text{g} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^3 \cdot \text{dia} \cdot \text{atm}$  são considerados filmes com elevadas taxas de PVA

Estes relevantes resultados obtidos neste estudo, concordam com estudos anteriores que ilustram a excelentes propriedades de barreira de oxigênio (CHENG et al. 2015; ROJO et al. 2015; SHIMIZU; SAITO; ISOGAI, 2016; SPENCE et al. 2010; SPENCE et al. 2011) e propriedades de barreira de vapor de água (BAI et al. 2015; FERRER; SALAS; ROJAS 2016; LUNDAHL et al. 2016; ROJO et al. 2015). As propriedades de barreiras e a solubilidade em água encontradas no presente estudo, podem estar relacionados à rede densa, uniforme e não porosa formada pelas nanofibrilas de celulose de rami, como observado nas imagens de MEV (Figura 11-C e D) também evidenciado em outros estudos como de Aulin, Salazar-Alvarez e Lindström (2012) e Belbekhouche et al. (2011). Além disso, o fenômeno de Hornificação das Nanofibrilas de celulose durante a dessorção de água pode contribuir



para propriedades de barreiras superiores nos filmes de NFC (WEISE, 1998; FERNANDES DINIZ; GIL; CASTRO, 2004).

## 2.4 CONCLUSÕES

As características e propriedades das nanofibras de celulose extraídas das fibras do rami foram investigadas, a partir dessas análises conclui-se que:

- ✓ Preparação das fibras de rami pelo Processo Organosolv Alcalino apresentou elevados rendimentos e baixos índices de lignina residual.
- ✓ As condições de branqueamento das polpas resultaram em elevadas concentrações de holocelulose, celulose, hemiceluloses e mínimos percentuais para lignina.
- ✓ As nanofibras de celulose obtidas pelos processos mecânicos com 1, 3, 5 e 10 passes apresentaram dimensões mínimas entre 6,07 a 14,32nm, não apresentando padrões morfológicos diferenciados sendo necessário apenas 1 passe para obter nanofibras.
- ✓ As Polpas Organosolv Alcalinas, após serem tratadas com solução de hidróxido de sódio, tiveram o índice de cristalinidade aumentado devido à maior exposição das Nanofibrilas.
- ✓ O índice de Cristalinidade para as nanofibras de celulose sofreu uma pequena redução com o aumento do número de passes devido à intensidade do processo de fibrilação.
- ✓ A estabilidade térmica foi reduzida, principalmente em 10 passes, em virtude da degradação da hemiceluloses e celulose cristalina pelas severas condições de processamento.
- ✓ A resistência mecânica de tração, alongamento e dinâmico-mecânica nos filmes, apresentaram uma redução drástica com o aumento de número de passes atribuído à degradação das hemiceluloses e redução das ligações de hidrogênio.
- ✓ As propriedades físicas dos filmes como a atividade em água, solubilidade em água, permeabilidade ao oxigênio e permeabilidade ao vapor apresentaram resultados satisfatórios no que se refere a parâmetros e exigências do setor de embalagens, principalmente ao setor de alimentos.
- ✓ O teor de umidade dos filmes obtidos com 5 e 10 passes foram mais elevados do que 1 e 3 passes, refletindo negativamente nas propriedades mecânicas.

## REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; YUSRA, I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963-979, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.078>
- ABE, K.; YANO, H. Formation of hydrogels from cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v.85, n. 4, p.733–737, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.03.028>
- ADU, C.; BERGLUND, L.; OKSMAN, K.; EICHHORN, S. J. et al. Properties of cellulose nanofibre networks prepared from never-dried and dried paper mill sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p.765-771, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.263>
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues: wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technol.**, v. 99, n. 6, p.1664-1671, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.029>
- AKGUL, M.; KIRCI, H. An environmentally friendly organosolv (ethanol-water) pulping of poplar wood. **Journal of Environmental Biology**, v. 30, n. 5, p. 735-740. 2009.
- ANDRESEN, M.; STENIUS, P. Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized microfibrillated cellulose. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 28, n.6, p.837–844, 2007. <https://doi.org/10.1080/01932690701341827>
- AROLA, S.; MALHO, J. M.; LAAKSONEN, P.; LILLE, M; et al. The role of hemicellulose in nanofibrillated cellulose networks. **Soft Matter**. v. 9, p.1319–1323, 2013. <http://doi.org/10.1039/C2SM26932E>
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 882-02**: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E96/E96M-10**: Standard test methods for water vapor transmission of materials. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **(Revision) ASTM T 460-om-02**: Air resistance of paper (Gurley Method). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
- AULIN, C.; GÄLLSTEDT, M.; LINDSTRÖM, T. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. **Cellulose**. v. 17, n. 3, p. 559–574, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9393-y>

AULIN, C.; SALAZAR-ALVAREZ, G.; LINDSTRÖM, T., High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose–nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability. **Nanoscale**, v. 4, n. 20, p. 6622–6628, 2012. <http://dx.doi.org/10.1039/c2nr31726e>

BAI, H.; LI, Y.; WANG, W.; CHEN, G. et al. Interpenetrated polymer networks in composites with Poly(Vinyl Alcohol), micro- and nano-fibrillated cellulose (M/NFC) and PolyHEMA to develop packaging materials. **Cellulose**, v. 22, n. 6, p. 3877–3894, 2015. <http://doi.org/10.1007/s10570-015-0748-2>

BALI, G.; MENG, X.; DENEFF, J. I.; SUN, Q. et al. The effect of alkaline pretreatment methods on cellulose structure and accessibility. **ChemSusChem**, v. 8, n. 2, p. 275–279, 2015. <http://doi.org/10.1002/cssc.201402752>

BRACCO, S.; CALICIOGLU, O.; SAN JUAN, M. G; FLAMMINI, A. Assessing the Contribution of Bioeconomy to the Total Economy: A Review of National Frameworks. **Sustainability**, v. 10, n. 6, p.1698, 2018. <https://doi.org/10.3390/su10061698>

BATRA, S. K. Other Long Vegetable fibers: Abaca, Banana, Sisal, Henequen, Flax, Ramie, Hem, Sunn and Coir. Chapter 8, In: **Handbook of Fiber Chemistry**, Lewin. M. (eds). CRC Press. Boca Raton. 3<sup>rd</sup> ed. p. 405–452, 2007.

BELBEKHOUCHE, S.; BRAS, J.; SIQUEIRA, G.; CHAPPEY C. et al. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. **Carbohydrate Polymers**. v. 83, n. 4, p. 1740–1748, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.036>

BELL, L. N.; LABUZA, T. P. Composition influence on the pH of reduced-moisture solutions. **Journal Food Science**. v. 57, n. 3, p. 732–734, 1992. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1992.tb08083.x>

BERGLUND, L.; NOËL, M.; AITOMÄKI, Y.; ÖMAN, T. et al. Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues: efficiency and nanofiber characteristics. **Industrial Crops and Products**. v. 92, p. 84–92, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.003>

BHATTACHARYA, D.; GEMINARIO, R. T.; WINTER, W. T. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfiber obtain from bagasse. **Carbohydrate Polymers**. v. 73, p. 371–377, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.12.005>

BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**. v. 24, n. 12, p.1259–1268, 2005. <https://doi.org/10.1177/0731684405049864>

BLACKBURN, R. S. **Biodegradable and sustainable fibres**. Cambridge: Woodhead Publishing Series in Textiles n. 47. The Textile Institute; 2005.

BROSSE, N.; HUSSIN, M. H.; RAHIM, A. A. **Organosolv Processes**. In: Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. Springer, Berlin, Heidelberg, 2017. [https://doi.org/10.1007/10\\_2016\\_61](https://doi.org/10.1007/10_2016_61)

CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; GIRIO, F. M. Hemicellulose biorefineries: A review on biomass pretreatments. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 67, n. 11, p. 849-864, 2008. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/2429>

CHEN, T.; LI, Y.; LEI, L.; HONG, M. et al. Influence of residual black liquor in pulp on wastewater pollution after bleaching process. **Bioresources**, v.12, n.1, p. 2031-2039, 2017. <http://doi.org/10.15376/biores.12.1.2031-2039>.

CHEN, Y.; XU, W.; LIU, W.; ZENG, G. Responsiveness, swelling, and mechanical properties of PNIPA nanocomposite hydrogels reinforced by nanocellulose. **Journal of Materials Research**. v. 30, n. 11, p.1797-1807, 2015.

CHENG, S.; ZHANG, Y.; CHA, R.; YANG, J. et al. Water-Soluble Nanocrystalline Cellulose Films with Highly Transparent and Oxygen Barrier Properties. **Nanoscale**, v. 8, n. 2, p. 973–978, 2016. <http://dx.doi.org/10.1039/C5NR07647A>

CHIRAYIL, C. J.; MATHEW, L.; THOMAS, S. Review of recent research in nanocellulose preparation from different lignocellulosic fibers. **Reviews on Advanced Materials Science**. v. 37, p. 20–28, 2014. ISSN 1605-8127

CHUN, S. J.; LEE, S. Y.; DOH, G. H.; LEE, S. et al. Preparation of Ultrastrong Nanopapers Using Cellulose Nanofibrils. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 17, n. 3, p. 521–526, 2011. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.10.022>

DÍAZ, M. J.; ALFARO, A.; GARCÍA, M. M.; EUGENIO, M. E. et al. Ethanol pulping from Tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. ssp *palmensis*). A new promising source for cellulose pulp. **Industrial Engineering Chemistry Research**. v.49, p.1875–1881, 2004. <http://doi.org/10.1021/ie030611a>

DUAN, S.; LIU, Z.; FENG, X.; ZHENG, K. et al. Diversity and characterization of ramie-degumming strains. **Scientia Agricola**, v. 69, n. 2, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162012000200006>

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, p. 220-227, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>

FAOSTAT. Statistic Division. Food and Agriculture Organization, Production Crops All Data, Rome, Italy: FAO, 2017. Disponível em: < <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em 10 Out. 2018

FERRER, A.; SALAS, C.; ROJAS, O. J. Physical, thermal, chemical and rheological characterization of cellulosic microfibrils and microparticles produced from soybean hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 84, p.337–343, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.014>

FERNANDES DINIZ, J. M. B.; GIL, M. H.; CASTRO, J. A. A. M. Hornification - its origin and interpretation in wood pulps. **Wood Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 489-494, 2004. <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-003-0216-2>

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 21, n. 2, p. 885-896, 2014. <http://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>

FRENCH, A. D.; CINTRÓN, M. S. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 583-588, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9833-y>

GAMELAS, J. A.; FERRAZ, E. Composite films based on nanocellulose and nanoclay minerals as high strength materials with gas barrier capabilities: key points and challenges. **BioResources**, v. 10, n. 4, p. 6310-6313, 2015.

GIRARD, R. D. **Kinect study of an ethanol-water pulping process**. 1998. 299 f. Tese. The University of New Brunswick. New Brunswick. 1998.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J-L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 29, n. 1, p. 39-50, 1994. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1994.tb02045.x>

HANNUNKSELA, T.; HOLMBOM, B. Effect of sorbed galactoglucomannans and galactomannans on pulp and paper handsheet properties, especially strength properties. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**. v. 19, n. 2, p.237–244, 2004. <https://doi.org/10.3183/npprj-2004-19-02-p237-244>

HASSAN, E. A.; HASSAN, M. L.; OKSMAN, K. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. **Wood and Fiber Science**. v. 43, n. 1, p. 76-82, 2011. ISSN: 0735-6161

HEARLE, J. W. S. **Structure properties and uses**. Fibre structure. Hearle J. W. S and Peters. R. H (Eds.). London. Butterworth: 1963.

HOU, M.; XU.; L, B. Enhanced Electrical Conductivity of Cellulose Nanofiber/Graphene Composite Paper with a Sandwich Structure. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 3, p. 2983-2990, 2018. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02683>

HUBBE, M. A.; FERRER, A.; TYAGI, P.; YIN, Y. et al. Nanocellulose in packaging, **BioResources**. v. 12, n. 1, p. 2143-2233, 2017. <http://doi.org/10.15376/biores.12.1.2143-2233>

HYMAN, D.; SLUITER, A.; CROCKER, D.; JOHNSON, D. et al. NREL/TP-510-42617. Determination of Acid Soluble Lignin Concentration Curve by UV-Vis Spectroscopy. **Laboratory Analytical Procedure** (LAP) 2008. Disponível em: <<https://permanent.access.gpo.gov/lps94095/42617.pdf>>. Acesso em: 05 Ago. 2018  
International Organization for Standardization. ISO 5269-2: Pulp – Preparation of laboratory sheets for physical testing, Part 2: Rapid Köthen method, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2004.

IFUKU, S.; NOGI, M.; YOSHIOKA, M.; MORIMOTO. M. et al. Fibrillation of dried chitin into 10–20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic condition. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n.1, p. 134–139, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.02.006>

IWAMOTO, S.; ABE. K.; YANO. H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 3, p.1022-1026, 2008. <https://doi.org/10.1021/bm701157n>

IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The effect of hemicellulose on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1022-1026, 2008. <https://doi.org/10.1021/bm701157n>

JIMÉNEZ, L.; PERÉZ. I.; GARCIA. J. C.; RODRIGUEZ. A. et al. Influence of ethanol pulping of wheat straw on the resulting paper sheets. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 665-672, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00255-2](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00255-2)

JOSE, S.; RAJNA, S.; GHOSH, P. Ramie fibre processing and value addition. **Asian Journal Textile**. v. 7, n. 1, p.1-9, 2017. <https://doi.org/10.3923/AJT.2017.1.9>

KALIA, S.; DUFRESNE, A.; CHERIAN, B. M.; KAITH, B. S. et al. Cellulose-Based Bio-and Nanocomposites: A Review. **International Journal of Polymer Science**, p.1-35, 2011. <http://dx.doi.org/10.1155/2011/837875>

KARGARZADEH, H.; MARIANO, M.; HUANG, J.; LIN, N. et al. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, v. 132, p. 368-393, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.04>



KHOSHKAVA, V.; KAMAL, M. R. Effect of Surface Energy on Dispersion and Mechanical Properties of Polymer/Nanocrystalline Cellulose Nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 9, p. 3155-3163, 2013. <http://dx.doi.org/10.1021/bm400784j>

KOZLOWSKI, R.; RAWLUK, M.; BARRIGA-BEDOYA, J. **Bast and Other plant fibres**. Chapter 5. In: Ramie. Institute of Natural Fibres. Poland. Robert R. Franck eds. The Textile Institute. Woodhead Publishing Ltd.: Cambridge. England. 2005. <https://doi.org/10.1533/9781845690618.207>

KUMAR, V.; BOLLSTROM, R.; YANG, A.; CHEN, Q. X. et al. Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. **Cellulose**, v. 21, n. 5, p.3443-3456, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0357-5>

KWAK, H. H.; LEE, H.; LEE, M. E.; JOON JIN, H. Facile and green fabrication of silk sericin films reinforced with bamboo-derived cellulose nanofibrils. **Journal of Cleaner Production**. v. 200, p. 1034-1042, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.289>

LAGARON, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. **Materials Science and Technology**, v. 20, n. 1, p. 1–7, 2004. <https://doi.org/10.1179/026708304225010442>

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735-764, 2012. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>

LEWICKI, P. P. Water as the determinant of food engineering properties. A review. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 4, p. 483–495, 2004. [http://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00219-X](http://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00219-X)

LI, Z.; LI, Z.; DING, R.; YU, C. Composition of ramie hemicelluloses and effect of polysaccharides on fiber properties. **Textile Research Journal**. v. 86, n. 5, p. 451-460, 2015. <https://doi.org/10.1177/0040517515592811>

LIU, D. Y.; SUI, G. X.; BHATTACHARYYA, D. Properties and characterization of electrically conductive nanocellulose-based composite films. In: **Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites**, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. p. 3–25, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100079-3.00001-6>

LUNDAHL, M. J.; CUNHA, A. G.; ROJO, E.; PAPAGEORGIOU, A. C. et al. Strength and water interactions of cellulose I filaments wet-spun from cellulose nanofibril hydrogels. **Scientific Reports**. v. 6, n. 30695, p. 1–13, 2016. <https://doi.org/10.1038/srep30695>

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; SILVA, J. B. da; CRUZ, L. S. et al. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p.1275-1282, 2014. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140220>

MAO, R.; GOUTIANOS, S.; TU, W.; MENG N, et al. Modelling the elastic properties of cellulose nanopaper. **Materials and Design**. v. 126, p.183–189, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.050>

MAHESWARI, C.U.; REDD, Y. K. O.; MUZENDA, E. et al. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue-Cocosnucifera. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, n. 9, p. 555-563, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.06.039>

MARTON, R.; GRANZOW, S.G. **Use of etanol in alkaline pulping**. Patent WO 1982/001568 A-1. Disponível em: < <https://www.google.ch/patents/WO1982001568A1?cl=en&dq=ethanol+alkaline++pulping&hl=pt-BR&sa=X&ved=0ahUKEwiukuumi8fNAhUHkZAKHeSVCVcQ6AEIHDAACQ> >. Acesso em: 26 nov. 2016.

MISSIO, A. L.; MATTOS, B. D.; FERREIRA, D. DE F.; MAGALHÃES, W. L. E.; et al. Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p.143-151, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.205>

MODENBACH, A. A.; NOKES, S. E. Effects of sodium hydroxide pretreatment on structural components of biomass. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v. 57, n. 4, p. 1187-1198, 2014. <https://doi.org/10.13031/trans.57.10046>

MOLIN, U.; TEDER, A. Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**. v. 17, n. 1, p.14–19, 2002. <http://dx.doi.org/10.3183/NPPRJ-2002-17-01-p014-019>

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIR, N. J.; SIMONSEN, J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties e nanocomposites. **Chemistry Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011. <http://doi.org/10.1039/C0CS00108B>

MORTON, W. e HEARLE, J. W. S. **Physical Properties of Textile Fibres**. 3th eds. The Textile Institute. Manchester. 1993.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M.; Procedimentos para análise lignocelulósica, Embrapa – **Documento**, 236, Embrapa algodão, Campina Grande – PB, 2010. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/883400/1/DOC236.pdf>>. Acesso em: 1 de Ago. 2018.

MUURINEN, E. **Organosolv pulping, a review and distillation study related to peroxyacid pulping**. 2000. 315p. Dissertação. Department of Process Engineering, University of Oulu, Finland, 2000.

NAIR, S. S.; ZHU, J. Y.; DENG, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Characterization of cellulose nanofibrillation by micro grinding. **Journal Nanoparticles Research**, v. 16, n. 2349, p.1-10, 2014. <http://doi.org/10.1007/s11051-014-2349-7>

NAKANO, T.; TANIMOTO, T.; HASHIMOTO, T. Morphological change induced with naoh-water solution for ramie fiber: change mechanism and effects of concentration and temperature. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 7510–7517, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7565-5>

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM. M. N.; BRAS. J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**. v. 93, p.2-25, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>

NI, Y.; HEININGEN. A. R. P. Lignin removal from Alcell pulp by washing with ethanol and water. **TAPPI Journal**, v. 79, n. 3. p. 239-243, 1996.

PACAPHOL, K.; AHT-ONG, D. Preparation of hemp nanofibers from agricultural waste by mechanical defibrillation in water. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, n.3, p. 1283-1295, 2016. <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.008>

PANDEY, S. N. Ramie fibre: Part II. Physical fibre properties. A critical appreciation of recent developments. **Textile Progress**. v. 39, n. 4, p.189–268, 2007.

PARK, M.; SHIN, S.; CHENG, J.; HYUN, J. Nanocellulose based asymmetric composite membrane for the multiple functions in cell encapsulation. **Carbohydrate Polymers**, v. 158, p. 133-140, 2017.

PENG, Y.; GARDNER, D.J.; HAN, Y.; KIZILTAS, A. et al. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. **Cellulose**, v. 20, p. 2379-2392, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0019-z>

PICKERING, K. L.; ARUAN EFENDY, M. G.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites: Part-A**. v. 83, p. 98–112, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>

POLLETO, M.; PISTOR, V.; ZATTERA A. J. Structural characteristics and thermal properties of native cellulose. Chapter 2. In: **Cellulose – Fundamental Aspects**. INTECH, 2013. <http://doi.org/10.5772/50452>

POLETTTO, M.; ORNAGHI JR, H. L.; ZATERRA, A. J. Native Cellulose: structure, characterization and thermal properties. **Materials**, v. 7, n. 9, p. 6105-6119, 2014. <https://doi.org/10.3390/ma7096105>

RODRÍGUEZ, A.; ESPINOSA V. E.; JUAN, R.; SÁNCHEZ, R. et al. Different solvents for organosolv pulping. Chapter 2. In: **Pulp and Paper Processing** (eds) IntechOpen. 2018. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79015>

ROJO, E.; PERESIN, M. S.; SAMPSON, W. W.; HOEGER, I. C. et al. Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films. **Green Chemistry**. v. 17, n. 3, p.1853-1866, 2015. <http://doi.org/10.1039/C4GC02398F>

SALAS, C.; NYPELÖ, T.; RODRIGUEZ-ABREU, C.; R.; CARILLO, C. et al. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, p. 383–396, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.003>

SANTOS, A. J. A.; ANJOS. O.; SIMÕES. R.; RODRIGUES. J. et al. Kappa Number Prediction of *Acacia melanoxylon* Unbleached kraft Pulps using NIR-PLSR Models with a Narrow Interval of Variation. **BioResources**, v. 9, n. 4, p. 6735-6744, 2014.

SARKANEN, K.V. Chemistry of solvent pulping. **TAPPI Journal**, v. 73, n.10, p.215-219, 1990.

SARKAR, D.; SINHA, M.; KUNDU, A.; KAR, C. et al. Why is ramie the strongest yet stiffest of bast fibres?. **Current Science**, v. 98, n. 12, p. 1570-1572, 2010. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/24107542>>. Acesso em: 10 de Jun. 2018.

SCHÖNBERG, C.; OKSANEN, T.; SUURNÄKKI, A.; KETTUNEN, H. et al. The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft pulp fibres. **Holzforschung**. v. 55, n. 6, p.639–644, 2001. <https://doi.org/10.1515/HF.2001.104>

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>

SHEYKHNAZARI, S.; TABARSA, T.; ASHORI, A.; GHANBARI, A. Bacterial cellulose composites loaded with  $\text{SiO}_2$  nanoparticles: dynamic-mechanical and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules (Part A)**, n. 93, p.672–677, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.035>

SHIMIZU, M.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p.1-7, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.002>

SIRÓ, I.; PLACKETT, D.; Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCALATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON D. et al. NREL/TP-510-42618. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP) 2012. Disponível em: <[http://www.nrel.gov/biomass/analytical\\_procedures.html](http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html)>. Acesso em: 05 de Agos. 2018.

SMOLE, M. S.; HRIBERNIK, S.; KLEINSCHEK, K. S.; KREZE, T. Plant Fibre for textile and Technical Applications. Agricultural and Biological Sciences. Chapter 15, in: **Advances in Agrophysical Research**. Publisher: InTech. p. 408, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.5772/52372>

SONG, Y.; JIANG, W.; NIE, K.; ZHANG, Y. et al. An alkali-free method to manufacture ramie fiber. **Textile Research Journal**, v. , n. , p. 1-7, 2018.  
<https://doi.org/10.1177%2F0040517518811946>

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; HABIBI, Y.; ROJAS, O. J. et al. The Effect of Chemical Composition on Microfibrillar Cellulose Films from Wood Pulps: Mechanical Processing and Physical Properties. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 5961-5968, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.104>

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J.; PAWLAK, J. J. et al. Water Vapor Barrier Properties of Coated and Filled Microfibrillated Cellulose Composite Films. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 4370–4388, 2011. ISSN: 1930-2126

SUN, X.; WU, Q.; ZHANG, X.; REN, S. et al. Nanocellulose Films with Combined Cellulose Nanofibers and Nanocrystals: Tailored Thermal, Optical and Mechanical Properties. **Cellulose**, v. 25, n. 2, p.1103–1115, 2018.

SYVERUD, K.; STENIUS, P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, v. 16, p.75–85, 2009. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-008-9244-2>

TANIGUCHI, T.; OKAMURA, K. New films produced from microfibrillated natural fiber. **Polymer International**, v. 47, n. 3, p. 291-294, 1998.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199811\)47:3%3C291::AID-PI11%3E3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199811)47:3%3C291::AID-PI11%3E3.0.CO;2-1)

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 203 cm-99**. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. In: Tappi Standart Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 204 sp-02**. Solvent extractives of wood and pulp. In: Tappi Standart Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 207 cm-99**. Water solubility of wood and pulp. In: Tappi Standart Test Methods. TAPPI Press, Atlanta. 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 236 om-13**. Kappa number of pulp. In: Tappi Standart Test Methods. TAPPI Press. Atlanta. 2013.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 236 om-13**. Kappa number of pulp. In: Tappi Standart Test Methods. TAPPI Press. Atlanta. 2013.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 264 cm-97**. Preparation of wood for chemical analysis. In: Tappi Standart Test Methods. TAPPI Press. Atlanta. 1997.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 249 cm-09**. Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatography. In: Tappi Standart Test Methods. TAPPI Press. Atlanta. 2009.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 410 om-08**. Grammage of Paper and Paperboard (Weight Per Unit Area). TAPPI Press. Atlanta. 2013.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 411 om-97**. Thickness (Caliper) of Paper, Paperboard, and Combined Board. TAPPI PRESS, Atlanta, 2003.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI. **T 460 om-02**. Air resistance of paper (Gurley method). In: Tappi Standart Test Methods. Atlanta, 2002.

TERINTE, N.; IBBETT, R.; SCHUSTER, K. C. Overview on native cellulose na microcrystalline cellulose I structure studied by x-ray diffraction (waxd): Comparison between measurement techniques. **Lenzinger Berichte**, v. 89, p. 118-131, 2011.



TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on Lignocellulosic Fibers of Brazil. Part II: Morphology and Properties of Brazilian Coconut Fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1710–1721, 2007. <http://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.02.004>

VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: **Water activity: influences on food quality**. ROCKLAND, L. B.; STEWART, G. F. (Eds.). New York: Academic Press, 1981.

WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of ultralong cellulose nanofibers and optically transparent nanopapers derived from waste corrugated paper pulp. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1374–1384, 2013. <http://doi.org/10.15376/biores.8.1.1374-1384>

WANG, J.; GARDNER, D. J.; STARK, N. M.; BOUSFIELD, D. W. et al. Moisture and Oxygen Barrier Properties of Cellulose Nanomaterial-Based Films. **ACS Sustainable Chemical & Engineering**, v.6, n. 1, p 49–70, 2018. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03523>

WEISE, U. Hornification - mechanisms and terminology. **Pap Puu- Tim**, v. 80, p.110–115, 1998.

WIDIARTO, S.; YUWONO, S. D.; ROCHLIADI, A.; ARCANA, I. M. Preparation and Characterization of Cellulose and Nanocellulose from Agro-industrial Waste - Cassava Peel. IOP Conf. Series: **Materials Science and Engineering**, v. 176, 2016. ID. 012052. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/176/1/012052>

XU, Y.; LI, K.; ZHANG, M. Lignin precipitation on the pulp fibers in the ethanol-based organosolv pulping. **Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 301 (1-3). p. 255-263. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.078>

XU, C.; ZHU, S.; XING, C.; LI, D. et al. Isolation and Properties of Cellulose Nanofibrils from Coconut Palm Petioles by Different Mechanical Process. **PLoS ONE**, v. 10, p.1–11, 2015. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0122123>

YÁÑEZ, R.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J. C. Totally Chlorine Free Bleaching of Organosolv Pulps. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 2, n. 23, p.161-178, 2003. <http://dx.doi.org/10.1081/WCT-120021923>

ZANG, D. Lightweight Materials from Biofibers and Biopolymers in: **Lightweight Materials from Biopolymers and Biofibers**. Chapter: 1, ACS Symposium série 1175, p. 1-20, 2014. Publisher: ACS Publications. Editors: Yiqi Yang, Helan Xu, Xin Yu. <https://doi.org/10.1021/bk-2014-1175.ch001>



ZIMMERMANN, T.; POHLER, E.; GEIGER, T.; Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 9, p.754–761, 2004.  
<https://doi.org/10.1002/adem.200400097>

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from diferente raw materials and its reinforcement potencial. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1086-1093, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.045>

## CAPÍTULO 3

### 3 - BIONANOCOMPÓSITO À BASE DE POLIHIDROXIBUTIRATO E NANOFIBRAS DE CELULOSE OBTIDAS DAS FIBRAS DO RAMI: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Formados naturalmente durante o ciclo de crescimento a partir de organismos vivos (bactérias), os polímeros naturais biodegradáveis tem a sua síntese a partir de reações catalisadas por enzimas e seu crescimento por meio de cadeia de monômeros ativados, formados no interior das células por processos metabólicos complexos (ROSA; LENZ, 2013; BHAT et al. 2017).

O Polihidroxibutirato (PHB) é um poliéster termoplástico linear de cadeia curta semicristalina, polar e homoquiral produzido a partir do armazenamento de açúcares metabolizados intracelularmente por diversos tipos de microrganismos em condições especiais nutricionais, ou seja, na presença limitada de nutrientes essenciais como P, Fe, Mg, e N, estimula um excesso de produção de carbono (LOPES 2010; TELLES; SARAN; TREVISOLLI, 2011; OLKHOV et al. 2013; ROSA; LENZ, 2013; ALVES et al. 2017).

Devido à sua origem natural, possui regularidade estereoquímica, o que implica em propriedades isostáticas, com elevada capacidade de cristalização e hidrofóbico, conferindo excelentes propriedades de barreira ao oxigênio (SEOANE; MANFREDI; CYRAS, 2015; RAZA; ABID; BANAT, 2018). Além disso, tem elevada resistência a óleo, gorduras, raios UV (ALVES et al. 2017), densidade de 1,20 g/cm<sup>3</sup>, teor de umidade < 0,3%, resistência a tração de 32 MPa, resistência a flexão de 2200,00 MPa, temperatura de fusão cristalina de ~170°C (BIOCYCLE, 2017).

Termoplástico altamente cristalino, o PHB tem a sua temperatura de cristalização muito próxima à temperatura ambiente, fazendo com que seu grau de cristalinidade aumente com o tempo, restringindo a mobilidade da fase amorfa (QUENTAL et al., 2010). Além disso, apresenta alguns problemas estruturais que dificultam a sua inserção no mercado, tais como cristalização secundária durante seu armazenamento, ou seja, rápido envelhecimento e baixa densidade de nucleação o que proporciona a formação de esferulitos com rachaduras - isso influencia

negativamente nas propriedades mecânicas (FURUKAWA et al. 2005). Sua transição vítrea acontece em temperaturas em torno de 5°C (SADI; FECHINE; DEMARQUETTE, 2013; CASARIM et al., 2013) e a massa molar diminui proporcionalmente dependendo de algumas variáveis de processo como tempo e temperatura (QUENTAL et al., 2010; SANTOS et al., 2017). Possui elevada rigidez e pouca ductibilidade, e por consequência, tem a tendência à se tornar um material quebradiço, cristalização lenta, alto grau de cristalinidade, instabilidade térmica em temperaturas próximas ao seu ponto de fusão (PACHEKOSKI, DALMONI; BELEM, 2009) e resistência ao impacto relativamente baixa (QUENTAL et al., 2010; ROSA; LENZ, 2013; PACHEKOSKI, DALMOLIN; AGNELLI, 2015). Diversas pesquisas tem sido realizadas com o objetivo de melhorar suas características e propriedades adicionando outros materiais de reforços e enchimentos (MELO et al., 2012; ALBERTI et al, 2014; REIS, PEREIRA; MELO, 2015).

A celulose é um polissacarídeo semicristalino mais abundante do planeta, estima-se que anualmente são produzidos em torno de 10<sup>9</sup> toneladas (URRUZOLA et al. 2014), podendo ser obtida de diversas fontes da natureza, incluindo as madeiras e as fibras naturais (KUNAVAR; ANZLOVAR; ZAGAR, 2016). As microfibrilas ou nanofibrilas de celulose, também denominadas como nanofibras de celulose, são o menor componente das fibras celulósicas com diâmetro na faixa de 2 a 20nm e variados comprimentos, dependendo da sua origem (STELTE; SANADI, 2009). Elas proporcionam propriedades únicas de resistência e elevado desempenho (KIM et al. 2015).

Dentre os materiais lignocelulósicos com grande potencial para conversão em nanofibras de celulose, as fibras do rami, provenientes da espécie *Boehmeria nivea*, se destacam como uma material de elevada resistência, comparável ao algodão e a seda devido às suas excepcionais concentrações de celulose pura ( $\alpha$ -celulose,  $\beta$ -celulose) (HAZRA; KARMAKAR, 2008; SMOLE et al. 2013). Possui notáveis qualidades como brilho, durabilidade, resistência a diversos solventes e a abrasão (MITRA et al. 2014). Com amplas aplicações industriais, as fibras do rami são pouco exploradas como nanomateriais estruturados.

A nanofibra de celulose (NFC) é um nanomaterial bastante promissor e tem atraído a atenção devido às suas características únicas como, sustentáveis, renováveis, baixo consumo de energia na sua produção, abundante, baixo custo, biodegradáveis, elevadas propriedades específicas, baixa densidade ( $\sim 1,566\text{g/cm}^3$ )

(BHAT et al. 2017; KARGARZADEH et al. 2017). Suas fibrilas de tamanho nanométricos possuem elevada <sup>1</sup>razão de aspecto, o que as tornam potencialmente resistentes. Isso lhe confere propriedades superiores de rigidez, em torno de 145 GPa (BEECHER, 2007), resistência à tração variando de 224 MPa a 383 MPa, módulo de tração de 13-23.9 GPa (KAFY et al. 2017) e módulo de elasticidade em torno de 150 GPa (BHAT et al. 2017).

Numerosas pesquisas nas últimas décadas tem se dedicado a investigar a adição de NFC, obtidas de diferentes fontes, em variados tipos de matrizes poliméricas, principalmente as biodegradáveis – material conhecido como bionanocompósito (BNC) (OKSMAN et al. 2016; PICKERING; RUAN EFENDY; LE, 2016; BHAT et al., 2017; ABDELLAOUI; BOUHFID; QAISS, 2017). O objetivo é a formação de novos materiais, biodegradáveis, obtidos de fontes naturais renováveis, e que possuam melhores desempenhos em substituição aos materiais sintéticos (LINDSTRÖM; AULIN, 2014).

Embora as fibras de rami tenham uma diversidade de aplicações, como mencionado anteriormente no capítulo 1, observa-se que ainda existe uma ausência de estudos relacionados à sua aplicação na forma de NFC para uso como material de nanoreforço em matrizes poliméricas biodegradáveis, como por exemplo, o PHB. Neste contexto, este estudo investiga os efeitos da incorporação de NFC obtidas das fibras do Rami na matriz biodegradável de PHB.

---

<sup>1</sup> Razão de aspecto é a relação entre o comprimento (L) e diâmetro (D), uma elevada razão indica maior potencial de resistência, nos nanocristais eles podem variar entre 1 e 100 nm, sendo que os valores mais próximos a 100nm, considera-se uma alta razão de aspecto (SAMIR, ALLOIN e DUFRESNE, 2005)

### 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

A matriz polimérica usada neste estudo foi o Polihidroxibutirato (PHB) doado pela PHB Industrial S/A, empresa sediada no município de Serrana, estado de São Paulo. O polímero, cujo nome comercial é BIOCYCLE 1000®, foi fornecido na forma de pó.

As NFC obtidas das fibras do Rami adicionadas a matriz de PHB foram produzidas conforme descrito na seção terciária (2.2.6 Preparo das Nanofibras de Celulose (NFC)) do capítulo 2.

#### 3.2.1 Delineamento experimental do PHB e do PHB/NFC

Para produzir as diferentes formulações para injeção dos corpos de prova com PHB e do PHB/NFC foi estabelecidos o delineamento experimental apresentado na Tabela 1.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DO PHB E DAS DIFERENTES BLENDA PHB/NFC PARA INJEÇÃO

Elementos	PHB	PHB/ NFC-1%	PHB/ NFC-2%	PHB/ NFC-4%	PHB/ NFC-6%	PHB/ NFC-8%
PHB (g)	800	792	784	768	752	736
NFC (g) <sup>(*)</sup>	0	8	16	32	48	64

FONTE: O autor (2018).

NOTA: (\*) NFC produzidas no moinho Microprocessador com apenas 1 passe

#### 3.2.2 Procedimentos para preparação das blendas

A preparação das blendas PHB/NFC teve seu início com a determinação da umidade em medidor de umidade por infravermelho marca Marte modelo ID-200 (Figura 1-A) para cálculo dos valores correspondentes às frações de 1%, 2%, 4%, 6% e 8% (base seca) de NFC. Os materiais puros e as blendas foram pesados em balança digital marca Gehaka modelo BG 4000 (Figura 1-B), totalizando 800g, peso máximo de trabalho admitido pelo equipamento, para injeção dos corpos de prova.

Para a homogeneização dos componentes foi utilizado um misturador planetário de bancada Hobart modelo N50, capacidade 5 litros (Figura 1-C), operando com rotação em torno do eixo do batedor 139 rpm e movimento de translação do mesmo conjunto a 62 rpm, ou seja, velocidade baixa do equipamento. Na sequência,

o material foi depositado em forma de borracha de silicone (Figura 1-D) e colocado em estufa microprocessada com circulação de ar forçada marca Quimis modelo Q314 (Figura 1-E) a temperatura de 50°C para perda de umidade durante 48 horas. Em seguida, o material foi retirado das formas e desagregado em peneira 20 Mesh (Figura 1-F) para posterior injeção.

FIGURA 1 – SEQUÊNCIA DA PREPARAÇÃO DAS DIFERENTES BLENDS DE PHB/NFC.



FONTE: O autor (2017).

### 3.2.3 Parâmetros e condições de injeção do bionanocompósito (BNC)

A produção dos corpos de prova foi feita em uma mini injetora de laboratório marca AX Plásticos modelo AX16I (Figura 2), com capacidade máxima de injeção de 16g a cada ciclo e força de fechamento 5,5 kN, monorosca construída em aço com diâmetro de 16mm e a relação de comprimento e diâmetro igual a 24. O equipamento foi operado no modo manual. A injeção dos corpos de prova foi realizada no Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina-UEL.



FIGURA 2 – INJETORA DE LABORATÓRIO



FONTE: O autor (2018).

Os parâmetros de injeção (*set-up*) das amostras de cada formulação estão apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2 – CONDIÇÕES DE INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Injeção		Dosagem		
	Preenchimento	Resfriamento		
Retardo (s)	-	1	Retardo de dosagem (s)	0
Duração (s)	30	5.55	Velocidade de recuo da rosca (%)	25
Veloc. (%)	-	100	Velocidade de giro da rosca (%)	85
Curso relativo	-	55500		
	Fechamento do molde	Amortecimento	abertura do molde	amortecimento
Veloc. (%)	80	20	80	20
Retardo (s)	0.0	-	0.0	0.0
Duração (s)	8.50	1.50	-	-
Aquecimento				
Zonas	1	2	3	4 (bico)
Temp. (°C)	146	169	169	23
Banda de Alarme (%)				20
Banda de Resfriamento (%)				20

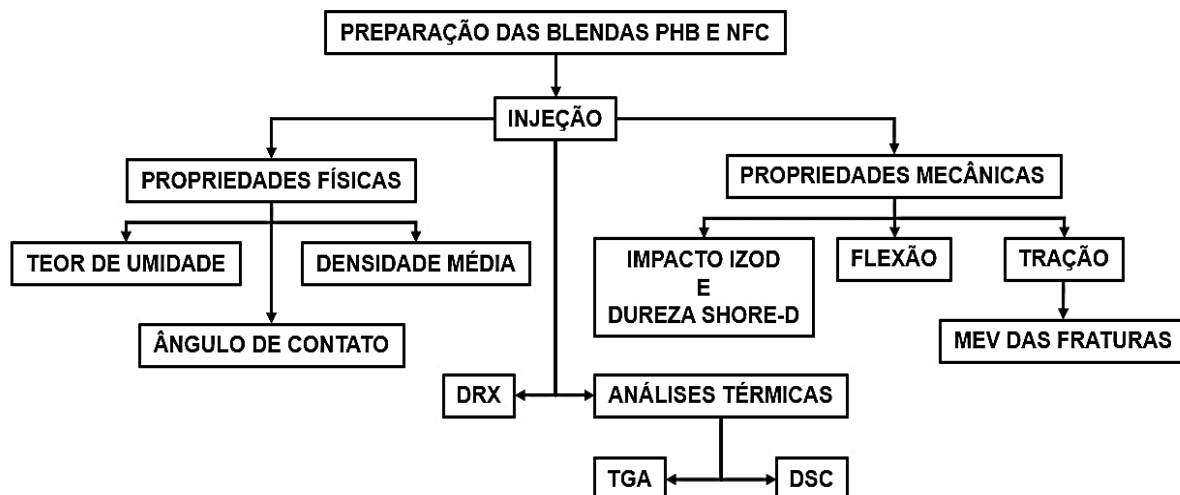
FONTE:O autor (2018)

Após o processo de injeção, os compósitos foram estabilizados em câmara climatizada com umidade relativa do ar a 65% e temperatura de 25°C para sua completa cristalização, conforme recomendação da norma ASTM D618–13.

A Figura 3 apresenta, de modo esquemático, o fluxo de trabalho das atividades experimentais.



FIGURA 3 – FLUXO DAS ATIVIDADES DA PARTE EXPERIMENTAL



FONTE: O autor (2018).

### 3.2.4 Análise das propriedades físicas do PHB e do BNC de PHB/NFC

#### 3.2.4.1 Densidade Média Aparente

As análises de densidade média do PHB e do BNC de NFC/PHB seguiram as recomendações da norma ASTM D792-13. Para tal, foi usado um picnômetro de 100 mL com água destilada como fluido. Os ensaios foram realizados em triplicata em três diferentes amostras de cada tratamento, totalizando 63 avaliações. Para o cálculo da densidade média utilizou-se a equação 1:

$$\rho^2 = \frac{a}{a + w - b} \quad (1)$$

Onde:

$\rho$  = densidade específica em (g/cm<sup>3</sup>);

$a$  = massa da amostra seca (mg);

$w$  = massa do picnômetro mais água (mg);

$b$  = massa do picnômetro com água mais a amostra (mg)

<sup>2</sup> O cálculo da densidade dos plásticos:  $D^{23^\circ\text{C}}, \text{ kg/m}^3 = \text{sp } 23/23^\circ\text{C} \times 997.6$   
A densidade da água:  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1 \text{ g/cm}^3$

### 3.2.4.2 Teor de umidade

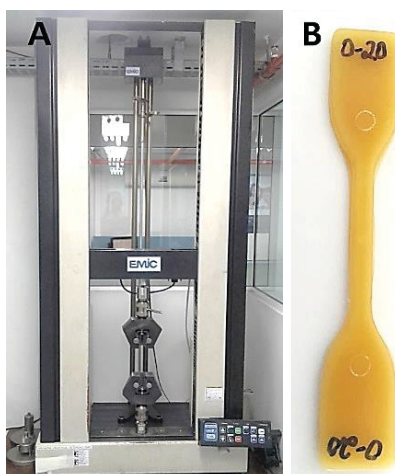
Os teores de umidade do PHB e dos BNC de PHB/NFC foram calculados usando o medidor de umidade por infravermelho marca Marte modelo ID-200 em corpos de prova estabilizados, conforme norma ASTM D6980-12. A temperatura máxima de trabalho foi 140°C com incremento de 1°C.

### 3.2.5 Propriedades mecânicas

#### 3.2.5.1 Resistência à tração

A resistência à tração foi determinada por meio de uma máquina universal de ensaios mecânicos marca EMIC modelo DL2000 (Figura 4-A) com célula de carga de 20 kN mod.Trd 26 e o extensômetro mod. Trd 15. A velocidade de carregamento foi 50 mm/min e a distância inicial do extensômetro foi de 50mm, conforme determina a norma ASTM D638-14. Os corpos de prova injetados tiveram o formato de “gravata” do tipo IV (Figura 4-B). Por meio dos ensaios de tração foram avaliados a tensão máxima (MPa) e módulo de elasticidade (GPa). Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Materiais da empresa Eletrolux S.A, localizada na cidade de Curitiba, Paraná.

FIGURA 4 – MÁQUINA DE ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO (A) E CORPO DE PROVA TIPO IV (B)



FONTE: O autor (2018).

### 3.2.5.2 Análise das fraturas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliação das fraturas nos corpos de prova após os ensaios de tração, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de alta resolução mod. VEGA3 TESCAN LMU. Para a análise de MEV, todas amostras fraturadas nos ensaio de tração foram fixadas em suportes recobertos por uma fita de cobre de dupla face e submetidas a metalização para deposição de uma fina camada de ouro para torná-las um material condutor, processo realizado em um metalizador SCD030 – Balzers Union FL 9496. As avaliações das fraturas por imagens de MEV foram realizados no Centro de Microscopia Eletrônica – CME da Universidade Federal do Paraná.

### 3.2.5.3 Resistência à Flexão Estática

Os ensaios de flexão foram realizados em máquina universal de ensaios mecânicos modelo AG-I (AUTOGRAPH) com capacidade de 10 kN marca Shimadzu Figura 5. A distância entre os apoios foi de 80mm, a velocidade de carregamento de 1,3 mm/min usando uma célula de carga de 10 kN. Os corpos de prova injetados tiveram formato retangular com medidas de 12.7x6.4x3.2, correspondendo a comprimento, largura e espessura, conforme a norma ASTM D790-15. Os ensaios mecânicos de flexão foram realizados no laboratório de materiais do Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Ponta Grossa-PR

FIGURA 5 – MÁQUINA DE ENSAIOS MECÂNICOS DE FLEXÃO

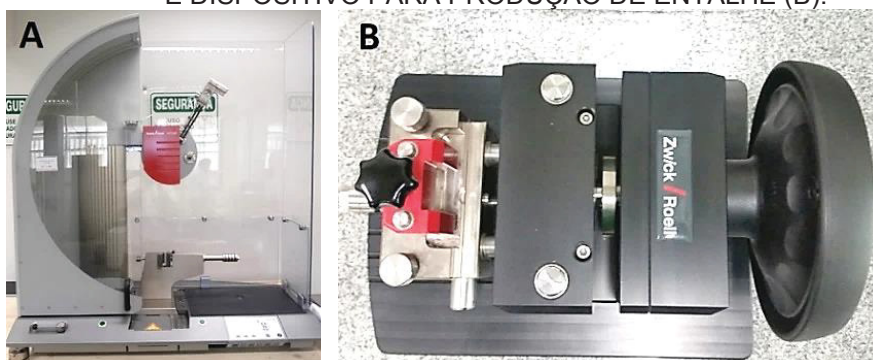


FONTE: O autor (2018).

### 3.2.5.4 Resistência ao Impacto Izod

A resistência ao impacto Izod foi realizada em um máquina de impacto de pêndulo modelo HIT50P marca Zwick/Roell (Figura 6-A). Foram utilizados 10 corpos de prova injetados de cada formulação com entalhe de  $45^\circ \pm 1/2^\circ$  com  $2,5\text{mm} \pm 0,5$  de raio de profundidade feitos num entalhador manual para materiais plásticos marca Zwick/Roell (Figura 6-B). Os ensaios foram realizados em 10 amostras de PHB e de BNC de PHB/NFC com dimensões e procedimentos conforme orientações da norma ASTM D256-02. Para esta análise foi empregado um martelo instrumentado de 2,75 J. Os ensaios de impacto foram realizados no Laboratório de Materiais do Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Ponta Grossa-PR.

FIGURA 6 – MÁQUINA PARA REALIZAÇÃO DE ENSAIO DE IMPACTO IZOD (A) E DISPOSITIVO PARA PRODUÇÃO DE ENTALHE (B).



FONTE: O autor (2018).

### 3.2.5.5 Dureza Shore-D

O ensaio foi realizado com durômetro de bancada com display digital marca Zwick/Roell modelo 3130. O tempo de penetração foi de 10 segundos e a faixa de medida de dureza compreendida entre 0 e 100 Shore, com tolerância entre  $\pm 1\%$  em 5 corpos de prova do PHB e dos BNC de PHB/NFC, segundo a norma ASTM D2240. Os ensaios de dureza Shore-D foram realizados no Laboratório de Materiais da empresa Eletrolux S.A..

### 3.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

As análises termogravimétricas (TGA/DTG) foram realizadas em amostras de PHB e dos BNC de PHB/NFC usando um termo analisador mod. SETSYS EVOLUTION da Setaram Instruments, equipamento lotado no Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira (LANAQM), Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal (DETF – UFPR). Os parâmetros para as análises foram taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$  sob atmosfera inerte de Argônio com fluxo de gás de  $100\text{mL}/\text{min}^{-1}$  e faixa de temperatura de  $\pm 25^{\circ}\text{C}$  a  $550^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas em amostras do PHB e dos BNC de PHB/NFC em calorímetro dedicado DSC 200 F3 *Maia*® da Netzsch Instruments, equipamento que pertence ao Departamento de Química da UFPR.

As amostras foram pesadas entre 10-20mg e encapsuladas em cadinho de alumínio. Os parâmetros de operação para realização das análises foram rampa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$  para aquecimento e resfriamento, fluxo de  $\text{N}_2$  de  $40\text{ mL}/\text{min}^{-1}$  com os seguintes ciclos: aquecimento da temperatura ambiente até  $200^{\circ}\text{C}$  e estabilização por 5 min, resfriamento a  $-25^{\circ}\text{C}$  e novamente aquecimento a  $250^{\circ}\text{C}$  e retornando a temperatura ambiente.

Por meio das análises de DSC foi possível determinar a temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), as entalpias de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalinização ( $\Delta H_c$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ). Para o cálculo do Grau de Cristalinidade ( $X_c$ ) utilizou-se o ( $\Delta H_m$ ) da amostra para polímeros semicristalinos, quando 100% cristalino ( $\Delta H_{m100\%}$ , valor teórico), equação 2. Para o cálculo dos BNC de PHB/NFC utilizou-se a equação 3 cujo valor do PHB em  $\Delta H_{m100\%}$  é de  $146\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  (BARHAM et al. 1984). O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado a partir dos valores obtidos na entalpia de fusão.

$$X_c(\%) = [\Delta H_m / \Delta H_{m100\%}] \cdot 100 \quad (2)$$

$$X_c(\%) = [\Delta H_m / (\Delta H_{m100\%} \cdot W_{\text{PHB}})] \cdot 100 \quad (3)$$

### 3.2.8 Difração de Raio-X (DRX)

O índice de cristalinidade ( $I_{cr}$ ) do PHB e do BNC de PHB/NFC foi determinado em um difratômetro Bruker AXS modelo D8 advance empregando a técnica de espalhamento a altos ângulos (WAXD). O equipamento pertence ao Laboratório de Óptica de Raio-X e instrumentação do Departamento de Física da UFPR.

Para estas análises utilizou-se a configuração de reflexão do monocromador com fenda de entrada de 1mm, abertura angular do detector de  $2,947^\circ$ , faixa angular em  $2\theta$  de  $5$  a  $60^\circ$ , tamanho do passo de  $0,041^\circ$ , passos de 2322 pontos com tempo de cada passo de 96 segundos e rotação da amostra (PHI) igual a 30 rotações por minuto. O equipamento operou com fonte de radiação de Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda de  $\lambda = 0,15418 \text{ \AA}$  com uma corrente 20 mA e tensão de 40 Kv. Para determinação do grau de cristalinidade ( $I_{cr}$ ) os dados foram coletados e integralizados utilizando o software APEX 2 da Bruker.

### 3.2.9 Ângulo de Contato Aparente (ACA)

A análise da superfície por ângulo de contato foi realizada no Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira (LANAQM) da UFPR. Para determinação do ângulo de contato aparente (ACA) em amostras do PHB e dos BNC de PHB/NFC foi usado um goniômetro Krüss DSA25 (Krüss GmbH, Alemanha). Para sua determinação, utilizou-se o método de gota séssil, onde três gotículas de água destilada, com tensão superficial de  $72,80 \text{ mN/m}$  e volume de  $5 \mu\text{L}$ , são depositadas sobre a superfície dos corpos de prova. O ACA foi determinado nos intervalos de 5, 10 e 15 segundos, após a deposição das gotículas. Foram avaliadas três amostras de cada tratamento após sua estabilização em câmara climatizada a 65% de umidade e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

### 3.2.10 Análise do perfil de Rugosidade por imagens de MEV em 3D

Imagens tridimensionais do PHB e do BNC de PHB/BNC foram obtidas em MEV de alta resolução mod. VEGA3 TESCAN LMU, equipamento que pertence ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. Para obtenção dos espectros da superfície tridimensional utilizou-se o recurso de estereoscopia de elétrons secundários processados pelo programa MEX da Alicona.

### 3.2.11 Análise estatística

Para avaliar o efeito da adição de NCF no PHB nos ensaios físicos e mecânicos, os dados foram analisados estatisticamente utilizando o programa estatístico SAS/STAT® software. As hipóteses de normalidade e homocedasticidade para validade da análise de variância foram examinadas pela realização do teste de Shapiro-Wilk e Bartlett. Nas situações em que as hipóteses não foram atendidas, os dados foram transformados, ou seja, a variável do teor de umidade foi elevado ao quadrado, o alongamento máximo da resistência à tensão, resistência máxima à flexão e resistência ao impacto izod foram transformadas dividindo 1 pelas variáveis.

Em seguida foi aplicada a Análise de Variância (ANOVA) fator único, com nível de significância ( $\alpha$ ) a 5%. O modelo utilizado para as análises experimentais foi o Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC) no qual são utilizados apenas os princípios da repetição e da casualização. Quando os efeitos de tratamentos foram significantes foi realizada análise de regressão linear. O teste F foi utilizado para identificar o grau do polinômio a ser utilizado. As representações gráficas das equações polinomiais e coeficientes de determinação foram usados para explicar as diferenças entre os tratamentos.



### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1 Densidade média aparente e teor de Umidade

A densidade média aparente ( $D_{MA}$ ) e o teor de umidade ( $T_U$ ) do PHB e do BNC de PHB/NFC estão apresentados na Figura 6-A e B, respectivamente. Em relação a  $D_{MA}$  observa-se que a adição de NFC não propiciou alterações significativas nos resultados, como foi constatado nas análises estatísticas com coeficiente de determinação  $R^2=98,2\%$ . Os valores apurados estiveram entre 1,23 e 1,25 g/cm<sup>3</sup>, os mesmos resultados obtidos por Roohi, Zaheer e Kuddus (2018) ao comparar o PHB com outros polímeros biodegradáveis, ou seja, para o PHB puro foi 1,23-1,25 g/cm<sup>3</sup>. Essa constatação representa um resultado esperado, visto que a baixa densidade é uma das características da NFC (BHAT et al. 2017; KARGARZADEH et al. 2017). Entretanto, os processos de preparação podem afetar negativamente esta propriedade. Gulyaz et al. (2017), por exemplo, produziu BNC com PHB e NFC por moldagem térmica e verificou uma diminuição da densidade de 1,20 para 1,15g/cm<sup>3</sup> nos percentuais de 2 e 4%, devido à presença de poros formados no processo.

Quanto ao  $T_U$  (Figura 5-B) verificou-se um aumento gradual, mas não significativo com  $R^2=95,5\%$ . Tais aumentos podem ter relações com a elevada afinidade que a celulose tem por materiais que contenham grupos hidroxílicos, como por exemplo, as moléculas de água (KHAZRAJI; ROBERT, 2013). Entretanto, o elevado índice de fluidez do PHB, cerca de 6,5g/10min (BIOCYCLE®), contribuiu para “encapsular” as NFC, impedindo a absorção de água.

TABELA 3 – DENSIDADE MÉDIA ( $D_{MA}$ ) E TEOR DE UMIDADE ( $T_U$ ).

Tratamentos	Densidade ( $D_{ma}$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	Teor de Umidade ( $T_u$ ) (%)
PHB	1,23 ( $\pm 0,01$ )	0,15 ( $\pm 0,02$ )
PHB/NFC-1%	1,24 ( $\pm 0,02$ )	0,17 ( $\pm 0,02$ )
PHB/NFC-2%	1,24 ( $\pm 0,02$ )	0,19 ( $\pm 0,03$ )
PHB/NFC-4%	1,25 ( $\pm 0,01$ )	0,22 ( $\pm 0,02$ )
PHB/NFC-6%	1,25 ( $\pm 0,01$ )	0,26 ( $\pm 0,01$ )
PHB/NFC-8%	1,25 ( $\pm 0,01$ )	0,31 ( $\pm 0,01$ )

FONTE: O autor (2018).

NOTA: Valores entre parênteses representam o desvio-padrão.

Ao contrário do PHB que é semi-hidrofóbico, a celulose naturalmente tem característica hidrofílica, ou seja, sua cadeia disposta em paralelo está organizada em

camadas, por ligações estabilizadas pela força de Van Der Waals, através de ligações de hidrogênio (OH-O). Com base na predominância do grupo funcional hidroxila, ela torna-se extremamente reativa a substâncias que possuem grupos funcionais OH, como por exemplo as moléculas de água (KHAZRAJI; ROBERT, 2013).

### 3.3.2 Propriedades mecânicas

#### 3.3.2.1 Resistência à Tração e Flexão

Os resultados dos ensaios de tração e flexão do PHB e do BNC de PHB/NFC estão apresentados na Tabela 4.

Analisando os dados da Tabela 4 observa-se que a tensão máxima na tração ( $T_{mxT}$ ) exibiu variações significativa entre os tratamentos com um coeficiente de determinação de  $R^2=71,6\%$ . Comparando o PHB puro aos demais tratamentos, foi notado um aumento médio de 9,2% para o PHB/NFC-1% e 2%. Os tratamentos com 4%, 6% e 8% de NFC, tiveram desempenhos inferiores de 10,5%, quando comparados ao PHB puro. Uma justificativa provável para este comportamento está relacionada à falha nos processos de dispersão das NFC no PHB, ou seja, as concentrações de NFC causaram a fragilização no material superior a capacidade suportada pelo PHB, gerando irregularidade na distribuição das cargas aplicadas.

O módulo de elasticidade na tração ( $MOE_T$ ), também conhecido como Módulo de Young ( $E$ ), representa a razão entre a tensão de tração nominal e a deformação correspondente, abaixo do limite da proporcionalidade do material. É expresso em termos de força aplicada por unidade de área. Ele é uma medida de rigidez do material que esta diretamente relacionada à capacidade do material resistir a deformações. A incorporação de 2%, 4%, 6% e 8% de NFC no PHB teve um ganho de médio de 24,1%, proporcionando ao BNC maior rigidez, embora a dispersão de valores destas variáveis foi significativa com  $R^2=86,7\%$ . Pelos resultados apresentados, conclui-se que a adição de NFC resultou em aumento no  $MOE_T$  em todas as composições. Esse comportamento sugere uma satisfatória interação entre os materiais devido à uma adequada adesão interfacial.

Em ensaios de tração realizados com BNC de PHBV/NFC por Srithep et al. (2013), a adição de 2,5% e 5% também apontou mínimos aumentos na  $T_{mxT}$  comparados ao PHBV puro, ao adicionar 10%, o desempenho foi menor se

comparado à Matriz de PHBV. Sua justificativa desse desempenho foi uma fragilização devido à aglomerações. De outro modo, para o  $MOE_F$ , a adição de 2,5%, 5% e 10% de nanoreforço, aumentou em 22%, 54% e 90%. Nos BNC a base de PHB e Celulose Nanocristalina (CNC), Seoane et al. (2017) também observaram resultados positivos com aumento de 60% no  $MOE_T$ , resultados semelhantes aos obtidos neste estudo.

Em relação à tensão máxima na flexão ( $Tmx_F$ ), os tratamentos com 1% e 2% de NFC tiveram os melhores desempenhos com um aumento médio de 9,6% em relação ao PHB puro. De outro modo, os tratamentos 4%, 6% e 8% tiveram desempenho 9% menor ao PHB puro. Para esta propriedade os valores das variáveis se apresentaram bastante significativas com 82,5%. Analisando os resultados e comparando com a  $Tmx_T$  conclui-se que houve uma semelhança de comportamento.

Em relação ao desempenho do Módulo de Elasticidade na flexão ( $MOE_F$ ) foi observado uma resposta positiva com a adição de NFC, constatando-se um aumento médio de 19,4% se comparado ao PHB puro, com destaque para os tratamentos com 4%, 6% e 8% com  $R^2=96\%$ . Esse desempenho sugere uma satisfatória interação entre os dois materiais com adequado ancoramento mecânico por parte das NFC no PHB. Comportamento semelhante foi encontrado nos experimentos de Yeng, Wahit e Othman (2015) ao analisar compósito à base de celulose regenerada (RC) e PHB. Nos ensaios de flexão, a adição de até 3% de (RC) respostas foram positivas com 62,6 MPa na  $Tmx_F$ , nas maiores concentrações observou redução desta propriedade, o mesmo ocorrendo com  $MOE_F$ . A justificativa foi atribuída à aglomerações, e por conseguinte, falha na transferência de cargas aplicadas.

TABELA 4 – RESISTÊNCIA MECÂNICA DE TRAÇÃO E FLEXÃO DO PHB E DOS BNC DE PHB/NFC

AMOSTRAS	TRAÇÃO		FLEXÃO	
	Tensão max. (MPa)	Módulo Young (MPa)	Tensão Max. (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PHB	28,97 ( $\pm 1,92$ )	1670,26 ( $\pm 230,39$ )	59,47 ( $\pm 1,04$ )	2812,79 ( $\pm 157,71$ )
PHB/NFC-1%	32,28 ( $\pm 1,47$ )	1849,42 ( $\pm 129,47$ )	63,94 ( $\pm 0,46$ )	3143,84 ( $\pm 95,77$ )
PHB/NFC-2%	31,01 ( $\pm 2,55$ )	2153,14 ( $\pm 95,96$ )	66,42 ( $\pm 1,58$ )	3283,91 ( $\pm 36,60$ )
PHB/NFC-4%	26,48 ( $\pm 1,83$ )	2110,57 ( $\pm 95,25$ )	56,71 ( $\pm 3,82$ )	3420,54 ( $\pm 118,70$ )
PHB/NFC-6%	26,97 ( $\pm 1,11$ )	2141,38 ( $\pm 87,27$ )	55,38 ( $\pm 1,32$ )	3470,25 ( $\pm 43,72$ )
PHB/NFC-8%	24,36 ( $\pm 1,09$ )	2114,37 ( $\pm 101,99$ )	49,19 ( $\pm 0,53$ )	3481,02 ( $\pm 27,28$ )

FONTE: do autor (2018).

NOTA: Valores entre parentes representam o desvio-padrão.

A escolha da técnica de processamento para obter nanocompósitos à base de nanofibras de celulose, está condicionada à natureza química intrínseca e sua estrutura hierárquica, bem como as propriedades das matrizes tais como solubilidade, dispersibilidade, degradações, interações dentre outras (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

Diversos resultados são encontrados na literatura para as propriedades mecânicas nos BNC com PHB/NFC devido às falhas nos processos. Nos diferentes processos de preparação, homogeneização e processamento tem se observado alterações significativas nos resultados destas propriedades.

Gulyaz et. al. (2017), por exemplo, produziu BNC a partir de PHB/NFC por misturas mecânicas em processos de fusão (extrusão/injeção). Em seu experimento, verificou aumentos nas propriedades mecânicas com a adição de 2% e 4% de NFC no PHB, na  $T_{m\tau}$  elevou de 6,4 para 16 MPa, no  $MOE_{\tau}$  foi de 538,7MPa para 1436,7 MPa, na  $T_{mF}$  o aumento foi de 9,7 MPa para 27,4 MPa e no MOE de 1009,00 para 1711,8, respectivamente. Contudo, estes resultados ficaram aquém se comparado aos deste estudo.

Jiang et al. (2008) estudaram as propriedades do BNC a base de Polihidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato (PHBV) com nanowhiskers de celulose (CNW) e com celulose microcristalina (MCC) preparados por diferentes métodos de homogeneização (liofilização e homogeneização mecânica de alta velocidade-HMAV). Após o processamento por fusão (extrusão e injeção) ambos materiais (PHBV/CNW e PHBV/MCC) produziram severas aglomerações, advindas de problemas na dispersão nos processos de fusão. O resultado obtido foi a diminuição das propriedades mecânicas atribuída às aglomerações, tendência típica de sistema poliméricos formados por nanopartículas, comportamento semelhante também foi observado neste estudo.

### 3.3.2.2 Análise das fraturas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV das fraturas de tração estão apresentadas na Figura 7-A, B e C dos BNC de PHB/NFC com 2%, 4% e 8%, respectivamente.

Ao visualizar as imagens das superfícies das fraturas é possível fazer um diagnóstico de algumas possíveis falhas. Observando o aspecto da Figura 7-A constata-se fraturas frágeis, evidenciado pela superfície plana, no PHB com boa

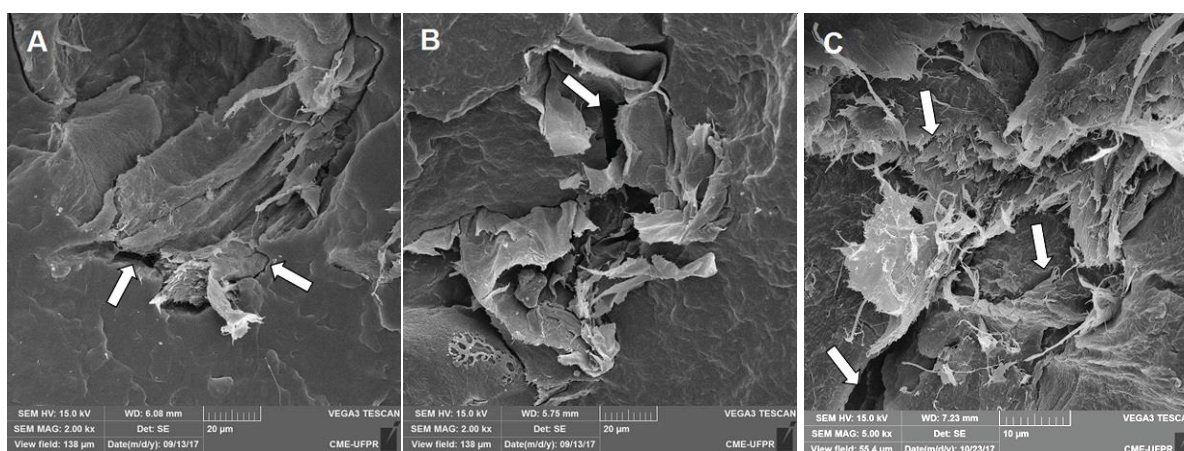
adesão das NFC. Na Figura 7-B (PHB/NFC-4%) é observado o mesmo tipo de fratura no PHB mas com algumas falhas na ancoragem por parte das NFC.

Na Figura 7-C (PHB/NFC-8%) são visualizados a ocorrência de diversas trincas e fraturas frágeis no PHB e fraturas dúcteis por parte das NFC. Examinando esta imagem, sugere-se que a quantidade de reforço adicionado neste tratamento, está acima da capacidade que o PHB pode suportar.

Comparando com resultados da Tabela 4 e as Figuras 7-B e C pode-se inferir que as falhas na dispersão das NFC, resultou em perda progressiva de resistência das propriedades de mecânicas de  $Tm_{xT}$  e  $Tm_{xF}$  nos tratamento 4%, 6% e 8%.

Ao contrário, foi notado na resistência à flexão, que o aumento da resistência do  $MOE_T$  e  $MOE_F$  parece ter correlações com a adição de NFC. Este comportamento sugere que a adição de NFC proporcionou maior elasticidade ao material, e pode estar relacionado a uma apropriada adesão mecânica interfacial entre as NFC e o PHB.

FIGURA 7 – IMAGENS DE MEV DAS REGIÕES DE FRATURAS DOS BNC DE PHB/NFC APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO. (A) PHB/NFC-2% - MAG. 2000x, (B) PHB/NFC-4% - MAG. 2000x (C) PHB/NFC-8% - MAG. 5000x.



FONTE: O autor (2018).

Nanocompósitos que utilizam reforços à base de nanofibrilas de celulose exibem dificuldades relacionadas à dispersão em matrizes hidrofóbicas (polares), em parte devido à sua natureza hidrofílica (apolares) (LINDSTRÖM; AULIN, 2014; MOUSA; DONG; DAVIES, 2016). Este problema pode levar a falhas de dispersão durante o processamento formando aglomerações, impactando principalmente nas propriedades mecânicas, devido a ineficiente transferência de cargas da matriz para o reforço (ZHOU; FAN; CHEN, 2016).

Diversos estudos vêm sendo conduzidos no sentido de melhorar a miscibilidade e compatibilidade da nanocelulose em polímeros hidrofóbicos (QUENTAL et al. 2010), como por exemplo, a modificação da superfície das nanoceluloses para melhorar as interações com as matrizes poliméricas (KALIA et al. 2014). Entre os diversos estudos inclui-se a ultrasonificação de alta intensidade (CHEN et al. 2011), a sililação (ZHANG et al. 2014), o enxerto (BAGHERI; JULKAPLI, 2018), a acetilação (YANG et al. 2018), os surfactantes (TARDY et al. 2017), tratamentos alcalinos (DU; YAN; KOSTSCHOT, 2014; AZAM et al. 2016; ABDUL KHALIL et al. 2017).

De outro modo, estudos tem sido aplicados na compatibilização com a dissolução das matrizes em solventes, como por exemplo, a troca da água por acetona e, sequencialmente, outro solvente orgânico (KARGARZADEH et al. 2017). Além deste, outros solventes tem sido investigados, como por exemplo, a dimetilformamida (DMF) (JIANG et al. 2008), tolueno (GOUSSÉ et al. 2002), Clorofórmio (XU et al. 2013), fundição em soluções (BABAEE et al. 2015), dissolução parcial dos componentes (EICHHORN et al. 2010), eletrofiação (MOTTIN et al. 2016), processos de fusão (KARGARZADEH et al. 2017).

Uzun e Aydemir (2017) produziram BNC com NFC e PHB por dissolução em clorofórmio. Apesar de ter conseguido melhores resultados na dispersão da NFC, foi observado a formação de material poroso na matriz de PHB, possivelmente devido às modificações na estrutura química.

Um dos grandes desafios na produção de nanocompósitos por processo de fusão utilizando NFC é a sua perfeita dispersão sem promover alterações nas estruturas de seus componentes, pois a deficiência nesta etapa tende a formar agregados (CHO et al. 2013).

GULYAZ et al. (2017) produziu e analisou BNC a partir de PHB e NFC, o processo de obtenção foi constituído por homogeneização mecânica em misturador rotativo de alta velocidade, em seguida o material foi triturado, extrudado em extrusora de dupla rosca e moldados por compressão térmica. Apesar de ter conseguido uma razoável dispersão da NFC, a matriz de PHB apresentou acentuada porosidade e inferiores desempenhos, se comparado ao presente estudo.



### 3.3.2.3 Resistência ao impacto Izod e Dureza Shore-D

Os resultados de resistência ao impactos Izod e a dureza shore-D estão apresentados na Tabela 5.

O ensaio de impacto tem como objetivo avaliar a tenacidade de um material, ou seja, a quantidade de energia que ele pode absorver antes da fratura por choque ou pela propagação de trincas. Em relação ao impacto Izod, a adição de NFC promoveu um aumento médio de 57,8%, sendo 2% e 6% os melhores resultados apresentados com  $R^2=79,3\%$ .

A dureza Shore-D, por sua vez, avalia o grau de penetração ou risco na superfície de materiais rígidos como plásticos e borrachas. Avaliando os resultados observa-se que a adição de NFC não produziu aumento nesta propriedade, apenas manteve nos mesmos patamares do PHB puro, com uma variabilidade expressiva de resultados com  $R^2=48,6\%$ .

Examinando os resultados da Tabela 5 e as imagens de tração na Figura 7-A, B e C é possível perceber que as variações de desempenho, podem ser atribuídas a problemas de irregularidade na dispersão nas NFC. Por outro lado, foi observado que a incorporação de NFC proporcionou melhora na tenacificação do material, ou seja, a capacidade de deformar absorvendo a energia de impacto, minimizando a propagação de trincas. Luna et al. (2015) lembra que essa é uma propriedade importante, pois define se o material é adequado para uso em engenharia.

TABELA 5 – RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD E DUREZA SHORE-D DO PHB E DOS BNC DE PHB/NFC

TRATAMENTOS	RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD J/m <sup>-1</sup>	DUREZA SHORE-D 0-100 ±1%
PHB puro	15,42 (±2,71)	70,44 (±0,56)
PHB/NFC-1%	23,21 (±1,03)	72,16 (±0,40)
PHB/NFC-2%	25,11 (±0,61)	71,32 (±0,83)
PHB/NFC-4%	23,56 (±0,39)	70,18 (±0,49)
PHB/NFC-6%	25,15 (±1,01)	70,94 (±1,08)
PHB/NFC-8%	24,62 (±1,44)	71,03 (±0,64)

FONTE: O Autor (2018).

NOTA: Valores entre parenteses representam o desvio-padrão.

Nos ensaios de BNC formado por PHB/NFC com 2% e 4%, Gulyaz et al. (2017) obteve 18 e 21 J/m<sup>-1</sup>, respectivamente. Sua justificativa para o aumento de resistência ao Impacto Izod está no entrelaçamento das fibrilas laterais.

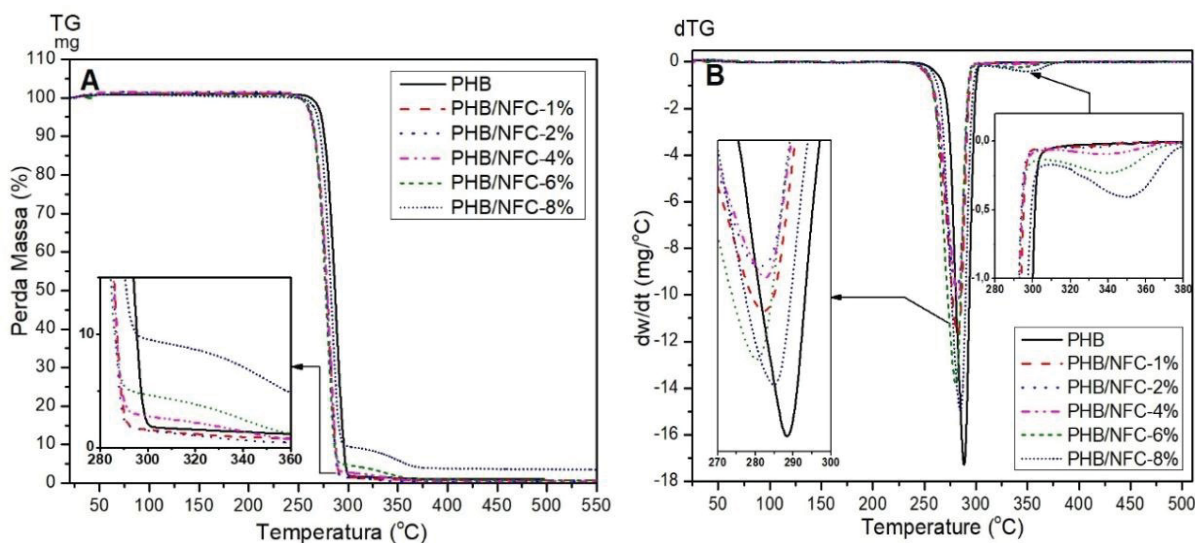


Pachecoski et al. (2009) comenta que a dureza Shore-D está intimamente ligada a interações moleculares entre seus componentes, ao avaliar compósito a base de PHB/PP, obteve  $69 \pm 1\%$  para o PHB puro e PHB/PP(50/50) foi de  $61 \pm 1\%$ , segundo o autor essa redução de desempenho está vinculada á falta de ligações cruzadas entre os polímeros. Nos estudos de PHB com Fibra de bananeira, Nery, Santos e José (2018) também tiveram decréscimo nesta propriedade, para o PHB puro a dureza foi de 81,72%, ao adicionar 5% e 10% de fibras houve uma diminuição de 79,32% e 72,32%, respectivamente. Seus argumentos para este comportamento são falta de eficiência nos processos de dispersão das fibras na matriz.

### 3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 9-A mostra as sobreposições de curvas termogravimétricas de perda de massa e na Figura 9-B estão representadas as curvas derivativas (dTG) dos eventos térmicos do PHB e do BNC de PHB/NFC. Examinando a Figura 9-A e B pode-se afirmar que o comportamento geral de degradação térmica foi semelhante, com excessão de 4%, 6% e 8% que apresentaram evento térmico no intervalo de temperatura de 280-350°C, conforme mostrado no detalhe.

FIGURA 8 – TG/DTG DO PHB E DOS BNC DE PHB/NFC



FONTE: O Autor (2018).

Os eventos térmicos apresentaram-se em faixas características de decomposição dos materiais lignocelulósicos com temperaturas variando entre 280°C

(pico principal) até 350°C (pico secundário), faixa característica da decomposição da celulose (POLETTTO et al. 2012). Para o PHB puro foi observado uma perda de massa de 80% em temperatura de 289°C. Esse resultado evidencia baixa resistência térmica do PHB, se comparado a outros polímeros comumente utilizados na produção de bionanocompósitos, como nos estudos de Arrieta et al. (2014) com PLA/CNC que obteve 320°C no pico máximo de degradação para o PLA. Em outra investigação feita por Kao et al. (2018) sobre a degradação térmica de PHB, PLA e PLC, o pico máximo de degradação do PLC alcançou 430°C contra 395°C do PLA e 303°C do PHB. O valor obtido neste estudo coincide com as investigações de Mottin et al. (2016), Uzun e Aydemir (2017), Gulyaz et al. (2017). Segundo Pachekoski, Dalmoni e Agnell (2013), a principal responsável pela degradação térmica do PHB são as quebras aleatórias de ligações ésteres que acontecem em temperaturas acima de 200°C.

Em relação aos BNC observou-se um comportamento distinto para o PHB/NFC-1%. Sua perda de massa total foi de 94% em temperatura de 282°C. Para os tratamentos com 2%, 4%, 6% e 8% de NFC as perdas de massa no pico principal foram menores com 64%, 69%, 66% e 62% em faixas de temperaturas próximas de 281°C, 282°C, 280°C e 284°C, respectivamente. Além disso, foi percebido um pico secundário nos tratamentos com 4%, 6% e 8% de NFC com perdas de massa de 29%, 31% e 32% em temperaturas de 338°C, 339°C e 350°C, provalmente relacionado a decomposição da celulose (POLETTTO, ORNAGHI JR; ZATTERA, 2014).

Com base nos resultados destas análises é possível afirmar que o incremento de NFC nos percentuais de 4%, 6% e 8% proporcionaram uma melhoria na resistência térmica quando comparado ao PHB puro. Isso pode ser comprovado pela formação de picos secundários em temperaturas mais elevadas, o que denota certa afinidade entre os materiais.

Em estudos anteriores sobre a resistência térmica de BNC a base de PHB/NFC, Gulyaz et al. (2017) apontou resultados similares ao obtido neste estudo. Nas suas avaliações verificou que a resistência térmica tende a aumentar com a adição de NFC devido à maior resistência à degradação da celulose.

### 3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas com o objetivo de verificar os efeitos produzidos pela adição de NFC na matriz de PHB. Desse modo, foram investigados a

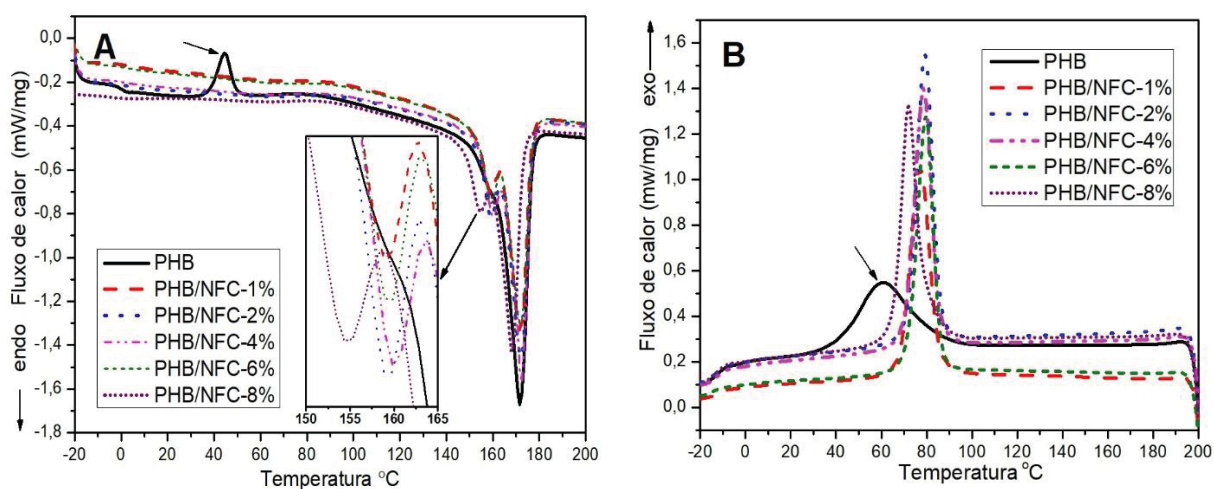
temperatura de Cristalização ( $T_c$ ), entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ), ponto de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) mensurados após o ciclo de aquecimento e resfriamento. A Tabela 6 mostra os valores específicos das temperaturas e as respectivas entalpias para todas as transições nas amostras de PHB e BNC de PHB/NFC.

TABELA 6 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DSC DO PHB E DO BNC DE PHB/NFC

Tratamentos	Resfriamento		Aquecimento				$X_c$ (%)
	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{j.g}^{-1})$	$T_{m1}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{j.g}^{-1})$	$T_{m2}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{j.g}^{-1})$	
PHB Puro	61,0	-53,2	-	-	171,7	85,3	58,4
PHB/NFC-1%	72,0	-60,7	158,9	11,7	172,0	61,1	50,3
PHB/NFC-2%	79,2	-71,3	159,1	14,4	172,2	68,8	58,1
PHB/NFC-4%	78,6	-66,7	159,7	14,6	172,3	68,7	59,4
PHB/NFC-6%	79,7	-65,3	159,2	12,1	172,1	63,3	55,0
PHB/NFC-8%	72,0	-78,1	154,1	13,9	168,4	66,8	60,1

FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 9 – CURVAS DE DSC DO PHB E DOS BNC DE PHB/NFC



FONTE: O Autor (2018).

Examinando a Figura 9-A é possível notar que o PHB puro apresentou dois pico. O primeiro pico exotermico, com seta indicativa, está representado a  $T_c$  (44,6°C) com  $\Delta H_c$  de 46,5  $\text{j.g}^{-1}$  do PHB puro (Figura 9-A). Este evento tem sido atribuído pela ocorrência da cristalização secundária da fase amorfa em temperatura próximas a

ambiente (EL-HADI et al. 2002). Segundo Furukawa et al. (2005) a sua presença denota indício de envelhecimento precoce do PHB.

O segundo pico endotérmico corresponde a  $T_m$  do PHB puro (Figura 9-A em detalhe), em 171,7°C com  $\Delta H_{m2}$  de 85,3 J.g<sup>-1</sup> (Tabela 6). Analisando os elevados valores de entalpia de fusão, sugere-se que esse comportamento ocorre para que haja mais mobilidade das cadeias poliméricas, pois a pré-cristalização dificulta a formação e a mobilidade de cristais mais estáveis. Na Figura 9-B está indicado o pico de  $T_c$  do PHB puro na fase de resfriamento em 61,0°C com  $\Delta H_m$  de -53,2 J.g<sup>-1</sup>. Nesta etapa ocorre a recristalização - transição da fase líquida (do fundido) para fase sólida (resfriamento). Segundo Seoane et al. (2017), os primeiros cristais formados na cristalização do PHB puro são imperfeitos, e no resfriamento, a recristalização tende a reorganiza-los em arranjos mais corretos e estruturas mais estáveis. Isso acontece em temperaturas mais baixas com energias de entalpia menores (Tabela 6), fase que ocorre a formação de esferulitos (TEN; JIANG; WOLCOTT, 2012).

Em relação ao BNC, foi observado que a adição de NFC no PHB produziu “ombros” ao lado do pico principal de fusão, nas curvas de aquecimento (Figura 9-A em detalhe). Este fenômeno também foi observado por Mottin et al. (2016), os quais denominaram como dupla fusão, devido à semelhança de comportamento das curvas e áreas de pico endotérmicos próximas. Avaliando os resultados expostos na Tabela 6 observa-se que a  $T_{m1}$  do BNC variou de 154,1 a 159,7°C com variação do  $\Delta H_{m1}$  entre 13,9 e 14,6 J.g<sup>-1</sup> e na  $T_{m2}$  foi entre 168,4 a 172,3°C com  $\Delta H_{m2}$  na faixa de 61,1 a 68,8 J.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Desta forma, pode se inferir que a adição NFC no PHB manteve a  $T_m$  e reduziu drasticamente o  $\Delta H_m$ , resultado que pode ser entendido como melhoria na processabilidade devido à maior mobilidade das cadeias e a possibilidade dos cristais de se organizar melhor.

Observando a Tabela 6, é possível inferir que o grau de cristalinidade em DSC não se elevou com a adição de NFC. Como o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) depende da área sob a curva de entalpia de fusão, e esta se relaciona com o grau calculado  $X_c$ , é possível concluir que o PHB puro possui uma maior área de fusão (Figura 9-A) e entalpia (Tabela 6), conseqüentemente, maior grau de  $X_c$ . Contudo, o valor encontrado para o PHB puro não foi significativamente superior se comparado à média dos resultados de todos os tratamentos que foi de 56,6% (Tabela 6).

No tocante ao grau de cristalinidade obtido por DSC, as NFC exercem um papel importante pois tem efeito nucleante, seu aumento está relacionado à

temperatura e a entalpia de fusão. Ten et al. (2012) em suas análises com PHBV e CNC observou que o principal responsável para o aumento da cristalinidade é a elevada taxa de nucleação. El-Hadi et al. (2002) argumenta que são os procedimentos adotados no processo de cristalização, ou seja, taxas mais lentas de resfriamento promovem aumento na cristalinidade bem como a adição de agentes nucleantes reduz o número de grandes esferulitos, de outro modo, resfriamentos mais rápidos, na cristalização, tende a reduzir o grau de cristalinidade (Figura 9-B). Avaliando nanocompósitos formados por PHB e nanoargila, Nagib, Aziz e Saad (2014) observaram que o incremento de nanoargilas diminui a cristalinidade, com cristais de tamanho menores, as nanoargilas suprimiram a elevação da cristalinidade do PHB.

Quanto aos valores da cristalinidade ( $X_c$ ) calculadas a partir das análises de DSC e a cristalinidade por DRX, Silverajah et al. (2012), afirmam não haver possíveis relações, pois a cristalinidade na DSC é dependente da temperatura e se baseia na entalpia de fusão.

Formadas no processo de cristalização, ou seja, no resfriamento, as estruturas cristalinas dos esferulitos contribuem negativamente nas propriedades mecânicas. Sobre a sua morfologia, diversas pesquisas têm concluído que a redução do seu tamanho está diretamente ligada ao aumento da nucleação (BARHAM et al. 1984). O PHB, por sua vez, apresenta baixa densidade de nucleação, o que resulta na formação de grandes esferulitos, isso o torna um polímero demasiadamente rígido e quebradiço (MACHADO et al. 2010; EL-HADI et al. 2002).

Diversos estudos têm demonstrado que a adição de nanofibras de celulose no PHB atuam como agentes nucleantes, promovendo a redução do tamanho dos esferulitos (EL-HADI et al. 2002; FRONE et al. 2013). Formadas por pequenas partículas cristalinas, as nanofibrilas quando dispersas no fundido de cristalização, induzem uma grande quantidade de cristais a se formarem em seu entorno, formando pequenos núcleos, impedindo a formação de grandes esferulitos (EL-HADI et al. 2002). A redução do tamanho dos esferulitos por agentes nucleantes tem se mostrado eficiente para a melhoria das propriedades mecânicas, como por exemplo, o módulo de elasticidade (MACHADO et al. 2010; TEN; JIANG; WOLCOTT, 2012). Entretanto, outros fatores têm que ser levados em consideração, como as condições de processamento, morfologia, cristalinidade dentre outros, para que as propriedades mecânicas sejam amplamente otimizadas (EL-HADI et al. 2002). Além das vantagens

mencionadas, os agentes nucleantes possuem a capacidade de inibir a cristalização do PHB durante o aquecimento (PACHECOSKI; AGNELLI; BELEM, 2009).

Em relação aos “ombros” formados ao lado do pico endotérmico de fusão, decorrente da adição de NFC no PHB, diversos entendimentos são formulados para responder a esta questão, tais como: (1) distribuição bimodal dos cristalitos devido às alterações do peso molecular ao longo da cadeia do PHB; (2) diferentes morfologias (espessura lamelar, distribuição, entre outros); (3) diferentes tipos de pesos moleculares se interagindo (ERCEG; KOVCIC; KLAVIC, 2005; PAPAGEORGIOU; PANAYIOTOU, 2011; TANASE et al. 2015).

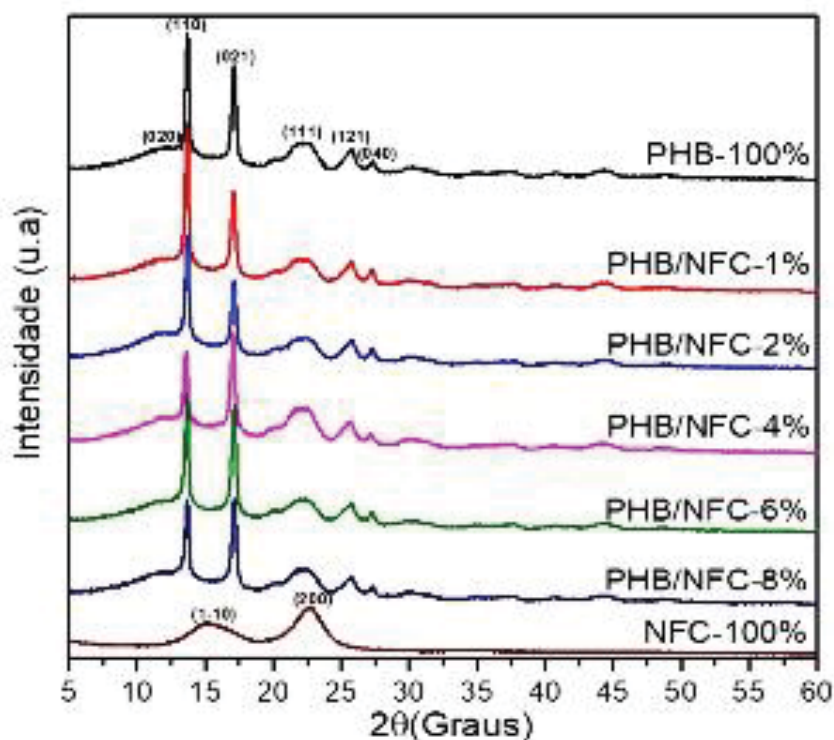
### 3.3.5 Difração de Raio-X (DRX)

O difratograma (Figura 10) apresenta o comportamento das curvas de PHB e do BNC de PHB/NFC nas avaliações do índice de cristalinidade (Icr). Analisando o difratograma observou-se que não houve mudanças de posições dos picos em relação ao PHB puro, nem mesmo novas unidades cristalinas em resposta à adição de NFC. Com base no exposto é possível afirmar que a adição NFC no PHB produziu boas interações. Os picos mais pronunciados foram em picos em  $13,5^\circ$ ,  $17,1^\circ$ ,  $22,3^\circ$ ,  $25,7^\circ$  e  $27,3^\circ$  em  $2\theta$ , correspondendo aos planos cristalinos (020), (110), (111), (121) e (040) conforme modelo proposto por Ten, Jiang e Wolcott (2012), Peng et al. (2013), Seoane et al. (2017), Uzun e Aydemir (2017).

Em relação ao Icr, foi observado que o PHB e o PHB/NFC-1% tiveram Icr análogos, ou seja, 60,9% e 60,8%, respectivamente. O único tratamento que apresentou Icr um pouco mais elevado foi o PHB/NFC-2% com 62,5% (Figura 10). Os tratamentos 4%, 6% e 8% restantes, apresentaram inferiores Icr com 59,1%, 58,2% e 59,8%, respectivamente. Avaliando estes resultados é possível inferir que, no geral, o Icr tende a pequenas reduções com a adição de NFC.



FIGURA 10 – DRX DE PHB E DOS BNC DE PHB/NFC



FONTE: o Autor (2018).

Seoane et al. (2017) investigando os filmes à base de PHB e CNC, nas suas avaliações verificaram picos semelhantes em  $2\theta$ , sendo os mais pronunciados  $14-16^\circ$ ,  $22,7^\circ$ , estrutura típica da celulose I $\beta$ . Segundo Poletto et al. (2012) e Nobuta et al. (2016), estas regiões correspondem aos planos cristalinos (110) e (200).

Experiência semelhante foi relatada no estudo de Gulyaz et al. (2017) quando analisou a cristalinidade do BNC de PHB e de PHB/NFC. Em suas pesquisas observou que a adição de NFC no PHB não modificou a estrutura cristalina do PHB com o surgimento de picos diferentes. Contudo, o I<sub>cr</sub> teve uma discreta diminuição com 43,8% para o PHB puro e 42,9%, 41,5%, para PHB/NFC-0,5% e 2%, respectivamente, comportamento semelhante ao obtido neste estudo. Ten, Jiang e Wolcott (2012) explicam que essas pequenas diminuições no I<sub>cr</sub> se devem às pequenas alterações de posição de difração em torno do plano cristalino (111), devido à formação de nanocristais defeituosos.

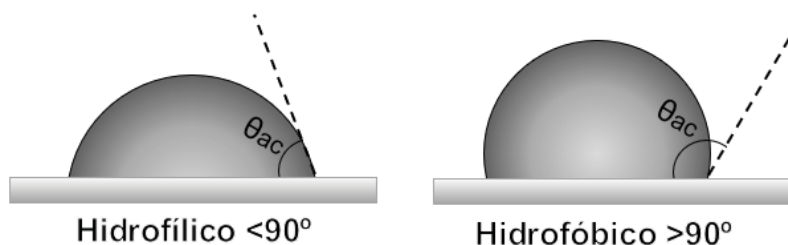


### 3.3.6 Ângulo de Contato Aparente (ACA)

A molhabilidade superficial dos materiais é de grande importância, pois auxilia na determinação de aplicações mais apropriadas para estes. O ângulo de contato é a medida realizada na superfície dos sólidos que pode ter relações com interações químicas e a energia da superfície. A diferença das medidas entre os ângulos de contato são geralmente referidas como histerese do ângulo de contato, e pode ter relações com a rugosidade da superfície, heterogeneidade da superfície ou sorção do líquido por parte do material (GENNES, 1985).

O ângulo de contato também é normalmente usado para descrever o grau de molhabilidade da superfície de um sólido. Wu e Baghdachi (2015) classificam como hidrofílico um material com ângulo de contato menor que  $90^\circ$  ou como hidrofóbico quando é maior que  $90^\circ$  (Figura 11).

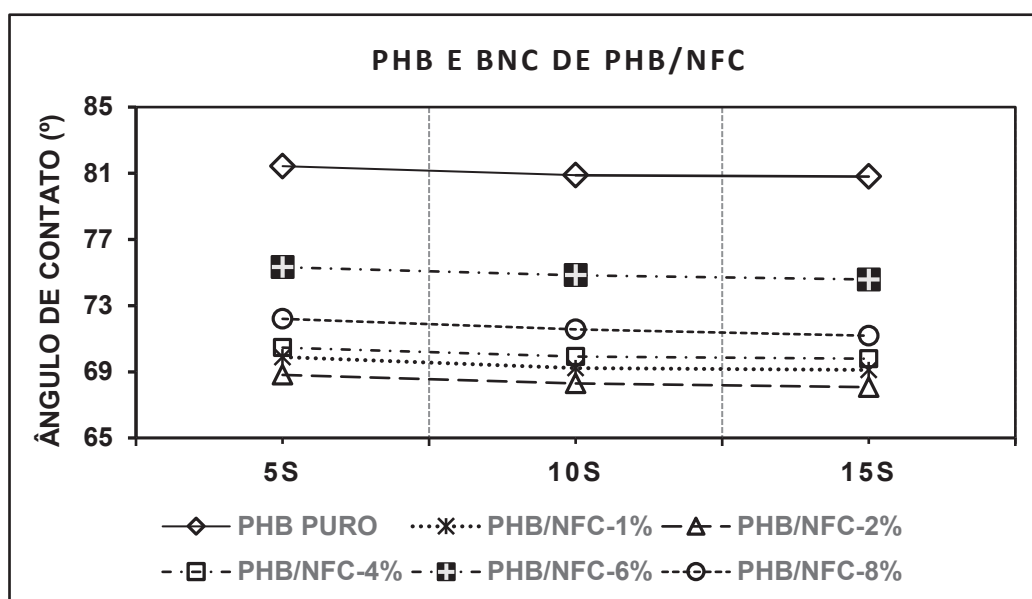
FIGURA 11 – ÂNGULO DE CONTATO  $\theta$  ENTRE GOTA DE ÁGUA E A SUPERFÍCIE



FONTE: O autor (2019)

As análise do ACA foi utilizada para observar as possíveis mudanças de energia superficial através das alterações da hidrofobicidades do PHB e dos BNC de PHB/NFC, em intervalos de 5s, 10s e 15s após a deposição da gota de água, conforme pode ser visualizado na Figura 12.

FIGURA 12 – ÂNGULO DE CONTATO APARENTE (ACA)



FONTE: O autor (2019)

Na Tabela 7 estão representados os valores médios do ACA obtidos entre os intervalos de 5s e 15 s do PHB puro e do BNC de PHB/NFC.

TABELA 7 – VALORES MÉDIOS DE ÂNGULOS DE CONTATO APARENTE (ACA)

PHB PURO	PHB/NFC-1%	PHB/NFC-2%	PHB/NFC-4%	PHB/NFC-6%	PHB/NFC-8%
81,05 (±0,33)	69,41 (±0,42)	68,39 (±0,38)	70,05 (±0,35)	74,91 (±0,38)	71,65 (±0,52)

FONTE: O autor (2019).

NOTA: Valores entre parentes representam o desvio-padrão.

Analisando o comportamento do ACA (Figura 11) e correlacionando com as médias dos valores obtidas do ACA (Tabela 7), pode-se inferir que a adição NFC proporcionou aumento do caráter hidrofílico da superfície dos BNC.

Em relação ao PHB puro, diversos autores na literatura o consideram como um polímero hidrofóbico (SEOANE et al. 2017; RAZA, ABID; BHANAT, 2018), contudo, Wang, Wu e Chen (2003) ao analisar as características de biocompatibilidade em polímeros biodegradáveis explica que PHB se apresenta como polímero semi-cristalino com características híbridas entre materiais hidrofílicos e hidrofóbicos, conforme também foi verificado neste estudo. De outro modo, as NFC

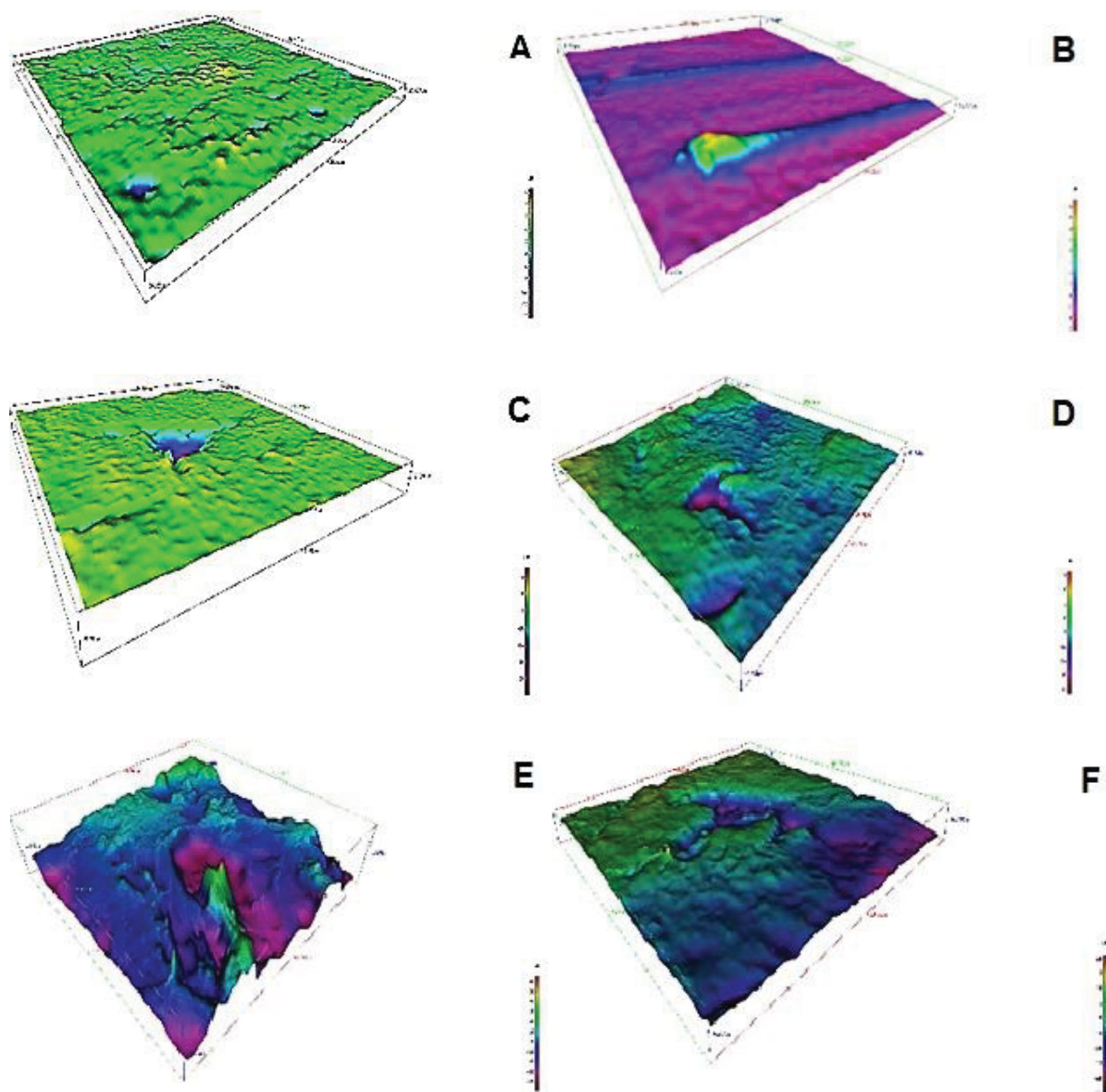
tem naturezas hidrofílicas (MOUSA et al. 2016). Diversos estudos tem se dedicado em desenvolver técnicas para melhorar a sua compatibilização em matrizes poliméricas, como por exemplo, as modificações química da superfície com compostos hidrofóbicos (ESPINO-PERÉZ et. al. 2013; ADEKUNLE, 2015; BHAT et al. 2017). Mottin et al. (2016), analisando a superfície de filmes por ACA do PHB puro e modificado com clorofórmio e N, N, Dimetilformamida, obteve 77,1° e 130,3°, respectivamente. Segundo os autores os mais elevados ACA estiveram relacionados às maiores rugosidades superficiais. Estudos feitos por Rastogi e Samyn (2017) com papéis de embalagens a base PHB/NFC e cera vegetal resultou em ACA de 105° a 122° e após o revestimento com cera vegetal 129° a 144°. Em seus entendimentos as interações químicas entre partículas mais amorfas do PHB e as fibras do papel foram identificadas como uma reação de esterificação, e as rede formadas por NFC desempenharam um papel de agente de ligação da parte cristalina do PHB sobre a superfície do papel.

A preparação dos nanocompósitos de maneira homogênea tem sido um dos maiores desafios dos pesquisadores devido à tendência natural e intrínseca de se aglomerarem, isso não é exclusividade das nanopartículas de celulose. Nas nanofibras de celulose, essas forças tem origem nos grupos hidroxílicos altamente reativos quando na presença de moléculas de água (KARGARZADEH et al. (2017). Deste modo, a sua associação com outros materiais influencia no aumento da hidrofiliabilidade, tendência que pode ser observada no ACA deste estudo.

Em relação às diferenças de ACA entre os tratamentos, uma justificativa provável das variações dos resultados podem estar ligadas ao aumento da rugosidade da superfície, devido à adição de maiores quantidades de NFC.

A Figura 13 apresenta imagens de MEV em 3D da superfície do PHB puro e das diferentes composições de PHB/NFC. Nela é possível visualizar diferenças de rugosidade entre os tratamentos, alguns picos e vales.

FIGURA 13 – IMAGENS DE MEV EM 3D DA SUPERFÍCIE DO PHB E DOS BNC DE PHB/NFC



FONTE. O autor (2019)

LEGENDA: (A) PHB PURO

(B) PHB/NFC-1%

(C) PHB/NFC-2%

(D) PHB/NFC-4%

(E) PHB/NFC-6%

(F) PHB/NFC-8%

### 3.4 CONCLUSÕES

Neste estudo foram avaliados os efeitos da adição de Nanofibras de Celulose (NFC) extraídas das fibras do rami na matriz polimérica de Polihidroxibutirato (PHB), nas propriedades físicas, mecânicas e térmicas. Com base nestas análises conclui-se que:

- ✓ A densidade média dos BNC não influenciou as propriedades, tendo em vista que as NFC possuem densidade extremamente baixa.
- ✓ Embora tenha caráter hidrofílico, a adição de NFC no PHB não produziu efeitos significativos no teor de umidade. Entretanto, a adição de nanocelulose aumentou a molhabilidade superficial dos BNC, especialmente devido à sua presença na superfície. As variações nos valores do ACA entre os tratamentos estiveram relacionadas às diferentes rugosidades decorrentes ao aumento de percentual de NFC.
- ✓ Nos ensaios mecânicos de tração e flexão, a tensão máxima apresentou comportamento semelhante, decorrente de aglomerações de NFC e imperfeições produzidas no processo de dispersão, comprovados por imagens de fraturas feita por MEV. Também foi observado que, a adição de 8% excede a capacidade que o PHB pode suportar, comprovadas por diversas trincas e fraturas.
- ✓ O módulo de elasticidade na tração e flexão exibiu comportamentos análogos, ou seja, a adição de NFC no PHB aumentou de forma progressiva proporcionando mais rigidez no BNC.
- ✓ A dureza Shore-D apresentou mínimas variações o que denota irregularidade na distribuição das NFC na superfície do BNC. De outro modo, o impacto Izod revelou ganhos significativos, proporcionando maior tenacificação do BNC.
- ✓ O melhor resultado para resistência térmica do BNC foi alcançado com a adição de 4%, 6% e 8%, se comparado ao PHB puro, devido à elevada resistência à degradação da celulose.
- ✓ As análises de DSC mostraram que a presença de NFC no BNC, impediu a formação de cristalinização secundária, evitando perda de resistência mecânica e evitando o rápido envelhecimento. A adição NFC ampliou a faixa de fusão e reduziu drasticamente a entalpia de fusão, como consequência o

aumento do índice de nucleação, influenciando em propriedades de resistência como o módulo de elasticidade. A cristalinização foi alcançada em temperaturas superiores à do PHB puro, o que favorece a melhores organizações cristalinas evitando a formação de grandes esferulitos, estruturas que favorecem a extrema rigidez tornando-o quebradiço. De outro modo, a cristalinidade em DSC diminuiu devido às interações de materiais com diferentes tamanhos de cristais.

- ✓ Análise de DRX mostrou que PHB e NFC tiveram boas interações, pois o difratograma não apresentou nenhum pico diferente.

### 3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

O uso das fibras do rami como matéria prima para a obtenção de NFC demonstrou ter viabilidade devido à simplicidade e facilidade de processos de preparação e obtenção. Com elevadas propriedades de resistência, as NFC na forma de filmes nanoestruturados, apresentaram resultados promissores de desempenho indicando grande potencial de utilização para o desenvolvimento de novos produtos de elevada tecnologia como embalagens inteligentes, emulsões, géis poliméricos, hidrogéis, membranas, nanofilmes.

Em relação aos bionanocompósitos formados por PHB e NFC de rami, alguns obstáculos precisam ser transpostos nas áreas de processos para se ter um material com desempenho ainda mais otimizado. Investigações sobre técnicas e procedimentos de preparos precisam ser ampliados para minimizar os problemas na produção. Neste sentido, se faz necessário realizar testes com diferentes equipamentos de misturas, como por exemplo, extrusoras, misturador rotativo de alta velocidade, câmara de mistura, misturador a vácuo, reômetro de torque, homogeneizador de alta pressão, ultra-sonicadores ou diferentes sistemas de secagem como estufas à vácuo, liofilizadores e spray-dry.

Também o uso de diferentes aditivos como agentes compatibilizantes, plastificantes e dispersores, podem ser investigados, pois ainda há uma grande lacuna de pesquisas nesta área.

Sobre as propriedades reológicas, também faltam muitas informações sobre o processamento e as forças de interação entre o PHB e as NFC.

Quanto a possibilidade de uso dos BNC a base de PHB e NFC, o campo é bastante amplo, desde produtos convencionais de uso cotidiano até materiais com elevada tecnologia e finalidades bastantes específicas. Devido as suas características de biocompatibilidade, ou seja, material que pode ser implantado em organismos vivos e ser absorvido sem causar qualquer tipo de risco a saúde, algumas investigações vem sendo realizadas nas áreas biomédicas no desenvolvimento de produtos como fios de sutura absorvíveis, áreas ortopédicas, prótese vasculares e até mesmo órgãos implantados em caráter temporário. Nas áreas farmacêuticas, agroquímicas e veterinária como sistema de liberação controlada de fármacos, drogas e agentes biológicos.



## REFERÊNCIAS

- ABDELLAOUI, H.; BOUHFI, R.; QAIS, A. AL K. Preparation of bionanocomposites and bionanomaterials from agricultural wastes, Parts 15, in: **Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites Production, Properties and Applications**, Eds: Jawaid, M.; Boufi, B.; Abdul Khalil, H.P.S., Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. p. 341-371, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100957-4.00015-2>.
- ABDUL KHALIL, H. P. S.; CHATURBHUI, K. S.; MUSTAPHA, A.; YING, Y. T. et al. Nanofibrillated Cellulose reinforcement in thermoset polymer composites, Part 1, in: **Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites Production, Properties and Applications**, Eds: Jawaid, M.; Boufi, B.; Abdul Khalil, H.P.S., Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. p. 1-18, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100957-4.00001-2>
- ADEKUNLE, K. F. Surface treatments of natural fibres—a review: Part 1. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 5, n. 3, 2015. <http://doi.org/10.4236/ojpchem.2015.53005>
- ALBERTI, L. D.; SOUZA, O. F.; BUCCI, D. Z.; BARCELLOS, I. O. et al. Study on physical and mechanical properties of PHB Biocomposites with rice hull ash. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 557-561, 2014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.775-776.557>
- ALVES, M. I.; MACAGNAN, K. L.; RODRIGUES, A. A., ASSIS, D. A. de. et al. Poly(3-hydroxybutyrate)-P(3HB): review of production process technology. **Industrial Biotechnology**, v.13, n. 4, 2017. <https://doi.org/10.1089/ind.2017.0013>
- ARRIETA, M. P.; FORTUNATI, E.; DOMINICI, F.; RAYÓN, E. et al. Multifunctional PLA/PHB/Cellulose nanocrystal films: processing, structural and thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v.107, p. 16-24, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.044>
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D256-02**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, ASTM: International, West Conshohocken (PA), 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D6980-12**: Standard Test Method for Determination of Moisture in Plastics by Loss in Weight., ASTM: International, West Conshohocken (PA), 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D618-13**: Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing. ASTM: International, West Conshohocken (PA). ASTM, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D792-13**: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. ASTM: International, West Conshohocken (PA), 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D638-14**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM: International, West Conshohocken (PA). ASTM, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D790-15**: Standard Test Methods for flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM: International, West Conshohocken (PA), 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2240-15(1e)**: Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, ASTM: International, West Conshohocken (PA). ASTM, 2015.

AZAM, A., KHUBAB, S., NAWAB, Y., MADIHA, J. et al. Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites – A review. **Journal of Industrial Textiles**, v. 47, n. 8, p. 2153-2183, 2016. <https://doi.org/10.1177%2F1528083716654468>

BABAEI, M.; JONOOBI, M.; HAMZEH, Y.; ASHORI, A. Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 1-8, 2015. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.043>

BAGHERI, S.; JULKAPLI, N. M. Grafted nanocellulose as an advanced smart biopolymer, in: **Biopolymer Grafting: synthesis and Properties**, (eds)Vijay Kumar Thakur, chapter 12, p. 521-549, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-48104-5.00012-3>

BARHAM, P. J., KELLER, A., OTUN E. L.; HOLMES, P. A. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. **Journal of Materials Science**, v. 19, p. 2781-2794, 1984. <https://doi.org/10.1007/BF01026954>

BEECHER, J. Organic materials: Wood, trees and nanotechnology. **Nature Nanotechnology**, v. 2, p. 466-467, 2007. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.239>

BHAT, A. H.; DASAN, Y. K.; KHAN, I.; JAWAID, M. Cellulosic biocomposites: potential materials for future. In: **Green Biocomposites, Green Energy and Technology**. Jawaid, M., Salit, M., Alothman, O. (eds.), p. 69-100, 2017. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-49382-4\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-49382-4_4)

BIOCYCLE®. Disponível em: <[http://www.biocycle.com.br/images/propriedades\\_1000.pd](http://www.biocycle.com.br/images/propriedades_1000.pd)>. Acesso: 20 jan. de 2019

CASARIM, S. A.; AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 115-122, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282013005000003>

CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; CHEN, P. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate polymers**. v. 83, p.1804-1811, 2011.

CHO, S. Y.; PARK, H. H.; YUN, Y. S. et al. Influence of cellulose nanofibers on the morphology and physical properties of poly(lactic acid) foaming by supercritical carbon dioxide. **Macromolecular Research**, v. 21, n. 5, p. 529-533, 2013. <https://doi.org/10.1007/s13233-013-1057-y>

DU, Y.; YAN, N.; KORTSCHOT, M. T. The use of ramie fibers as in composites materials. Chapter 4 In: **Biofiber Reinforcements in Composite**. Faruk, O and Sain, M. (eds). Woodhead Publ. series in Composites Science and Engineering: 51, 2014. <http://doi.org/10.1533/9781782421276.1.104>

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-009-3874-0>

EL-HADI, A.; SCHNABEL, R.; STRAUBE, E.; MÜLLER, G.; HENNING, S. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. **Polymer testing**, v. 21, p. 665-674, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00142-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00142-8)

ERCEG, M.; KOVCIC, T.; KLAVIC, I. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. **Polymer Degradation & Stability**. v. 90, p. 313-318, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.048>

ESPINO-PERÉZ, E.; BRAS, J.; DUCRUET, V.; GUINAULT, A. et al. Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 3144-3154, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.07.017>

FRONE, A. N.; BERLIOZ, S.; CHAILAN, J. F.; PANAITESCU, D. M. Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites. **Carbohydrate Polymer**, v. 91, n. 1, p. 377–384, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.054>

FURUKAWA, T.; SATO, H.; MURAKAMI, R.; ZHANG, J. et al. Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry. **Macromolecules**, v. 38, n. 15, p. 6445-6454, 2005. <http://doi.org/10.1021/ma0504668>

GENNES, P. G. de. Wetting: statics and dynamics. **Reviews of Modern Physics**, v. 57, n. 3, part I, p. 827, 1985. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.827>

GOUSSE, C.; CHANZY, H.; EXCOFFIER, G.; SOUBEYRAND, L. et al. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. **Polymer**, v. 43, n. 9, p. 2645-2651, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00051-4)

GULYAZ, AL.; AYDEMIR, D.; KAYGIN, B.; AYRILMIS, N. et al. Preparation and characterization of biopolymer nanocomposites from cellulose nanofibrils and nanoclays. **Journal of Composite Materials**, v. 52, n.5, p.689-700, 2017. <http://doi.org/10.1177/0021998317713589>

HAZRA, S. K.; KARMAKAR, P. G. **Jute and allied fibre updates**. Eds. Karmakar, P. G. et al. Central Research Institute for Jute and Allied Fibres, Kolkata, 2008, p. 38-45.

JIANG, L.; MORELIUS, E.; ZHANG, J.; WOLCOTT, M. et al. Study of the poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisker composites prepared by solution casting and melt processing. **Journal of Composite Materials**, v. 42, n. 24, p. 2629-2645, 2008. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998308096327>

KAO, H. W. A.; BASTARRACHEA, M. I. L.; PADILHA, Y. P.; RODRÍGUEZ, J. V. C. et al. Thermal degradation of poly(caprolactone), poly(lactic acid), and poly(hydroxybutyrate) studied by TGA/FTIR and other analytical techniques. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 9, p. 4191-4205, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2260-3>

KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A.; KANGO, S. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potencial application. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, n. 1, p. 5-31, 2014. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3112-9>

KAFY, A.; KIM, H. C.; ZHAI, L.; KIM, J. W. et al. Cellulose long fibers fabricated from cellulose nanofibers and its strong and tough characteristics. **Scientific Reports**, n. 7, 17683, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17713-3>

KARGARZADEH, H.; MARIANO, M.; HUANG, J.; LIN, N. et al. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, v. 132, p. 368-393, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.043>

KHAZRAJI, A. C., ROBERT, S. Interaction effects between cellulose and water in nanocrystalline and amorphous regions: A novel approach using molecular modeling. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013. Article ID 409676, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1155/2013/409676>

KIM, J. H., SHIM, B. S., KIM, H. S., LEE, Y. J. et al. Review of nanocellulose for sustainable future materials. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology**. v. 2, p. 197-213, 2015.  
<https://doi.org/10.1007/s40684-015-0024-9>

KUNAVAR, M.; ANŽLOVAR, A.; ŽAGAR, E. The fast and effective isolation of nanocellulose from selected cellulosic feedstocks. **Carbohydrate Polymers**. v. 148, p. 251-258, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.076>

LINDSTRÖM, T.; AULIN, C. Market and technical challenges and opportunities in the area of innovative new materials and composites based on nanocellulosics. **Scandinavian Journal of Forest Research**, v. 29, p. 345–351, 2014.  
<https://doi.org/10.1080/02827581.2014.928365>

LOPES, M. S. G. **Produção de plásticos biodegradáveis usando hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar**. 68f. Tese. Programa de Pós-graduação Interunidades em Biotecnologia USP – Instituto Butantã – IPT, São Paulo, 2010. <http://doi.org/10.11606/T.87.2010.tde-29092010-160435>

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F. da; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M. et al. Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**. v. 36, n. 1, p. 67-80, 2015  
<http://doi.org/10.5433/1679-0375.2015v36n1p67>

MACHADO, M. L. C.; PEREIRA, N. C.; MIRANDA, L. F. de; TERENCE, M. C. Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxibutirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 65-71, 2010. ISSN: 0104-1428

MELO, J. D. D.; CARVALHO, L. F. M.; MEDEIROS, A. M.; SOUTO, C. R. O.; et al. A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnauba fibers, **Composites: Part B**, n. 43, p. 2827–2835, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.046>

MITRA, S.; SAHA, S.; GUHA, B.; CHAKRABARTI, K. et al. **Ramie: The strongest bast fibre of nature**. Publisher: Central Research Institute for Jute and Allied Fibres, Indian Council of Agricultural Research, Barrackpore, Kolkata, 2014.  
<http://doi.org/10.13140/2.1.3519.5842>

MORAES, A.; de S.; GÓES, T. S. de; HAUSEN, M.; MORAIS, J. P. S. et al. Morphological characterization of cellulose nanocrystals by atomic force microscopy. **Matéria**. v. 21, n. 2, 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-707620160002.0050>

MOTTIN, A. C.; AYRES, E.; ORÉFICE, R. L.; CÂMARA, J. J. D. What changes in poly(3-hydroxybutyrate) (phb) when processed as electrospun. nanofibers or thermo-compression molded film?. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 57-66, 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0280>

MOUSA, M. H.; DONG, Y.; DAVIES, I. J. Recent advances in bionanocomposites: Preparation, properties, and applications. **International journal of polymeric materials and polymeric biomaterials**. v. 65, n. 5, p. 225-254, 2016. <http://dx.doi.org/10.1080/00914037.2015.1103240>

NAGIB, H. F.; AZIZ, M. S. A.; SAAD, G. R. Effect of organo-modified montmorillonite on thermal properties of bacterial poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 53, n.1, p. 90-96, 2014. <http://dx.doi.org/10.1080/03602559.2013.843693>

NERY, T. B. R.; SANTOS, Z. I. G. DOS; JOSÉ, N. M. Desenvolvimento e caracterização de biocompósitos de polihidroxibutirato e fibras de bananeira. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018. ISSN-1517-7076 artigo e-12257.

NOBUTA, K.; TERAMURA, H.; ITO, H.; HONGO, C. et al. Characterization of cellulose nanofiber sheets from different refining processes. **Celulose**, v. 23, p. 403-414, 2016. <http://doi.org/10.1007/s10570-015-0792-y>

OLKHOV, A. A.; IODANSKII, A. L.; FELDSHTEIN, M. M.; ZAIKOV, G. E. Influence of solvent parameters on morphology of polyhydroxybutyrate. **Polymers Research Journal**. v. 7, n. 1, 2013. <http://doi.org/10.15688/jvolsu10.2017.1.3>

OKSMAN, K.; AITOMÄKI, Y.; MATHEW, A. P.; SIQUEIRA, G. et al. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. **Composites: Part A**, v. 83, p. 2-18, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.041>

PACHEKOSKI, W.; M.; AGNELLI, J. A. M.; BELEM, L. P. Thermal, mechanical and morphological properties of poly (hydroxybutyrate) and polypropylene blends after processing. **Materials Research**, 12, n. 2, pp.159-164, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392009000200008>

PACHEKOSKI, W. M.; DALMONI, C.; AGNELLI, J. A. M. The Influence of the industrial processing on the degradation of poly(hidroxybutyrate) – PHB. **Materials Research**. v. 16, n. 2, p. 327-332, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392012005000180>



PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. Estudo da miscibilidade das misturas de PHB e PLA, com um PHB de alta polidispersividade. **Polímeros**. v. 25, n.1, p.70-75, 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1586>

PAPAGEORGIOU, G. Z.; PANAYIOTOU, C. Crystallization and melting of biodegradable poly(propylene suberate). **Thermochimica Acta**, v. 523, n. 1-2, p. 187-199, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.05.023>

PENG, Y.; GARDNER, D.J.; HAN, Y.; KIZILTAS, A. et al. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. **Cellulose**, v. 20, p. 2379-2392, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0019-z>

PICKERING, K. L.; RUAN EFENDY, M. G.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites Part, A**. v. 83, p. 98-112, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>

POLETO, M.; ORNAGHI JR, H. L.; ZATERRA, A. J. Native cellulose: structure, characterization and thermal properties. **Materials**, v. 7, n. 9, p. 6105-6119, 2014. <https://doi.org/10.3390/ma7096105>

POLETO, M.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M. C.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**. v. 109, p.148–153, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.122>

QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P. de; TADA, E. dos S.; FELISBERTI, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**. v. 33, p.438-446, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000200035>.

RASTOGI, V. K.; SAMYN, P. Synthesis of Polyhydroxybutyrate Particles with Micro-to-Nanosized Structures and Application as Protective Coating for Packaging Papers. **Nanomaterials**, v. 7, n. 5, 2017. <http://doi.org/10.3390/nano7010005>

RAZA, Z. A.; ABID, S.; BANAT, I. M. Polyhydroxyalkanoates: characteristics, production, recent developments and applications. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v.126, p.45-56, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.10.001>

REIS, K. C.; PEREIRA, L.; MELO, I. C. N. A. Particles of coffee wastes as reinforcement in polyhydroxybutyrate (phb) based composites. **Materials Research**. v. 18, p. 546-552, 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.318114>

ROOHI, K. B., ZAHEER, M. R., KUDDUS, M. PHB (poly- $\beta$ -hydroxybutyrate) and enzymatic degradation. **Polymers Advances Technologies**, v. 29, p. 30–40, 2018. <https://doi.org/10.1002/pat.4126>



ROSA, D. S.; LENZ, D. M. Biocomposites: influence of matrix nature and additives on the properties and biodegradation behavior. Chapter 16. I: **Biodegradation – Engineering and Technology**, Chamy, V and Rosenkranz, F. (eds) IntechOpen (ed), p. 433-479, 2013. <http://dx.doi.org/10.5772/56290>.

SADI, R. K.; FECHINE, G. J. M.; DEMARQUETTE, N. R. Effect of prior photodegradation on the biodegradation of polypropylene/poly(3-hydroxybutyrate) blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 53, n. 10, 2013. <https://doi.org/10.1002/pen.23471>

SANTOS, A. J. dos; VALENTINA, L. V. O. D.; SCHULZ, A. A. H.; DUARTE, M. A. T. From Obtaining to degradation of PHB: Material properties. Part I. **Ingeniería y Ciencia**, v. 13, n. 26, p. 269-298, 2017. <http://dx.doi.org/10.17230/ingciencia.13.26.10>.

SAMIR, A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612-626, 2005. <http://dx.doi.org/10.1021/bm0493685>

SEOANE, I. T.; MANFREDI, L. B.; CYRAS V. P. Properties and processing relationship of polyhydroxybutyrate and cellulose biocomposites. **Procedia Materials Science**. v. 8, p. 807–813, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.139>

SEOANE, I. T.; CERRUTI, P.; VASQUEZ, A.; MANFREDI, L. B. et al. Polyhydroxybutyrate-based nanocomposites with cellulose nanocrystals and bacterial cellulose. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 25, n. 3, p.586-598, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0838-8>

SILVERAJAH, V. S. G.; IBRAHIM, N. Z.; ZAINUDDIN, N. Z.; YUNUS, W. M. Z. W. et al. Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/epoxidized palm olein blend. **Molecules**, v. 17, n. 10, p.11729-11747, 2012. <https://dx.doi.org/10.3390%2Fmolecules171011729>

SMOLE, M. S.; HRIBERNIK, S.; KLEINSCHEK, K. S.; KREZE, T. Plant fibre for textile and technical applications. Agricultural and biological sciences. In: **Advances in Agrophysical Research**. Publisher: InTech. Chapter 15, p. 369-398, 2013. <http://dx.doi.org/10.5772/52372>

SRITHEP, Y.; TURN, L-S.; ELLINGHAM, T.; PENG, J. et al. Melt compounding of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (phbv) / nanofibrillated cellulose (nfc) nanocomposites: properties and solubility of carbon dioxide. In: **Proceeding of the ANTEC 2013 Conference**, p. 22-24, 2013, Cincinnati, OH.

STELTE, W.; SANADI, A. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 48, n. 24, 2009. <http://doi.org/10.1021/ie9011672>

TANASE, E. E.; POPA, M. E.; RAPA, M.; POPA, O. PHB/Cellulose fibers based materials: physical, mechanical and barrier properties. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 6, p. 608 – 615, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2015.08.099>

TARDY, B. L.; YOKOTA, S.; AGO, M.; XIANG, W. et al. Nanocellulose–surfactant interactions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 29, p. 57-67, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.02.004>

TELLES, M. R.; SARAN, L. M.; TREVISOLLI, S. H. U. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar. **Ciência & Tecnologia: FATEC-JB**, Jaboticabal. v. 2, p. 52-63, 2011. Issn 2178-9436.

TEN, E.; JIANG, L.; WOLCOTT, M. P. Crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites. **Carbohydrate Polimers**, v. 90, n. 1, p. 541-550, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.076>

URRUZOLA, I.; ROBLES, E.; SERRANO.; LADIBI, J. Nanopaper from almond (*Prunus dulcis*) shell. **Cellulose**. v. 21, n. 3, p. 1619-1629, 2014.  
<https://doi.org/10.1007/s10570-014-0238-y>

UZUN, G.; AYDEMIR, D. Biocompósitos from biocomposites from polyhydroxybutyrate and bio-fillers by solvent casting method. **Bulletin of Materials Science**. v. 40, n. 2, p. 383-393, 2017. <https://doi.org/10.1007/s12034-017-1371-7>

WANG, Y. W.; WU, Q. CHEN, G. Q. Reduced mouse fibroblast cell growth by increased hydrophilicity of microbial polyhydroxyalkanoates via hyaluronan coating. **Biomaterials**, v. 24, p. 4621-4629, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00356-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00356-9)

WU, L.; BAGHDACHI, J. **Functional Polymer coatings: principles, Methods, and Applications**. Wiley Series on Polymer Engineering and Technology, Grossman, F. R. and Nwabunma (eds). 2015.

XU, W.; QIN, Z.; YU, H.; LIU, Y. et. al. Cellulose nanocrystals as organic nanofillers for transparent polycarbonate films. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 4, p. 1562-1569, 2013.  
<http://doi.org.10.1007/s11051-013-1562-0>

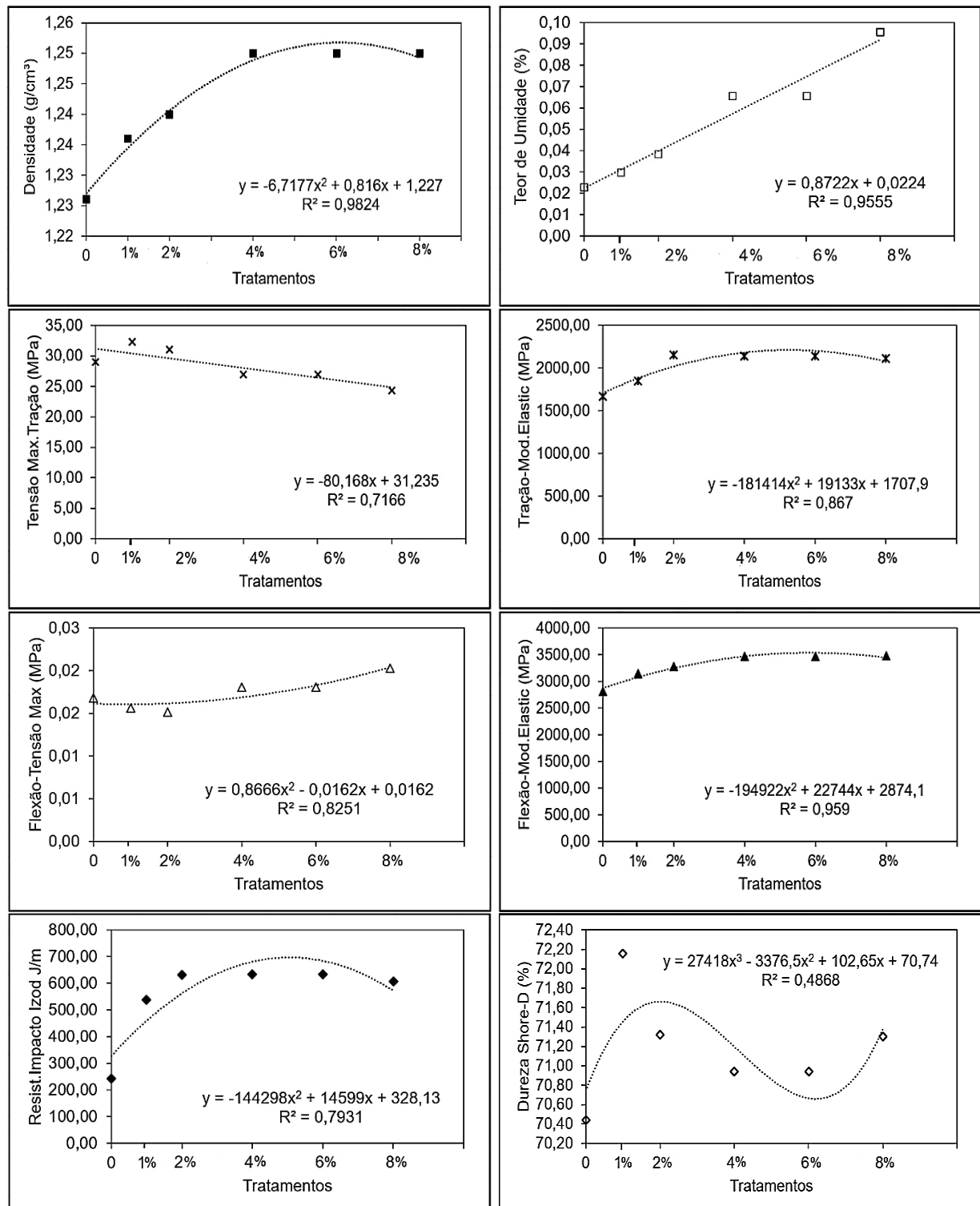
YANG, S.; XIE, Q.; LIU, X.; WU, M. et al. Acetylation improves thermal stability and transmittance in FOLED substrates based on nanocellulose films. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 8, n. 7, p. 3619-3625, 2018.  
<http://doi.org/10.1039/c7ra11134g>

YENG, L. C.; WAHIT, M. U.; OTHMAN, N. thermal and flexural properties of regenerated cellulose (RC) /Poly(3-Hidroxybutirate) PHB Biocomposite. **Jurnalteknologi**. v. 75, n. 11, p. 107-112, 2015. <http://doi.org.10.11113/jt.v75.5338>

ZHANG, Z.; SÈBE, G.; RENTSCHT, D.; ZIMMERMANN, T. et al. Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 8, p. 2659-2668, 2014. <http://doi.org/10.1021/cm5004164>

ZHOU, Y.; FAN, M.; CHEN, L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 101, p. 31-45, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.055>

## APÊNDICE 1 - Teste do grau de polinômio



## APÊNDICE 2 – Resumo dos dados apresentados nas Análises estatísticas

ANOVA	SPECIFIC GRAVITY				
<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Sun of Square</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F Value</i>	<i>Pr &gt; F</i>
Model	5	0,00218667	0,00043733	4,97	0,0029
Error	24	0,00211000	0,00008792		
Corrected total	29	0,00429667			
R-Square	Coef.Var.	Root MSE	Mean		
0,508922	0,755348	0,009376	1,241333		

ANOVA	MOISTURE CONTENT				
<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Sun of Square</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F Value</i>	<i>Pr &gt; F</i>
Model	5	0,01796954	0,00359391	65,71	<0,0001
Error	24	0,00131274	0,00005470		
Corrected total	29	0,01928228			
R-Square	Coef.Var.	Root MSE	Mean Square		
0,93192	14,74610	0,007396	0,050154		

ANOVA	TENSILE STRENGHT				
<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Sun of Square</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F Value</i>	<i>Pr &gt; F</i>
Model	5	221,09346670	44,21869330	14,54	<0,0001
Error	24	73,01012000	3,04208830		
Corrected total	29	294,1035867			
R-Square	Coef.Var.	Root MSE	Mean		
0,751754	6,152813	1,744158	28,34733		

ANOVA	MAXIMUM ELOGATION IN THE TENSILE STRENGTH				
<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Sun of Square</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F Value</i>	<i>Pr &gt; F</i>
Model	5	0,11360217	0,02272043	15,66	<0,0001
Error	24	0,03482433	0,00145101		
Corrected total	29	0,14842649			
R-Square	Coef.Var.	Root MSE	Trans Mean		
0,765377	7,172307	0,038092	0,531101		

ANOVA	TENSILE STRENGHT IN THE MODULUS OF ELASTICITY				
<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Sun of Square</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F Value</i>	<i>Pr &gt; F</i>
Model	5	999454,687	199890,937	11,30	<0,0001
Error	24	424579,053	17690,794		
Corrected total	29	1424033,740			
R-Square	Coef.Var.	Root MSE	Mean		
0,701848	6,628710	133,0067	2006,525		

ANOVA	MAXIMUM STRENGTH IN THE FLEXURAL				
<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Sun of Square</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F Value</i>	<i>Pr &gt; F</i>
Model	5	0,00008794	0,00001759	30,92	<0,0001
Error	24	0,00001365	0,00000057		
Corrected total	29	0,00010159			
R-Square	Coef.Var.	Root MSE	Trans Mean		
0,865604	4,364267	0,000754	0,017283		

ANOVA	MODULUS OF ELASTICITY IN FLEXURAL STRENGTH				
<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Sun of Square</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F Value</i>	<i>Pr &gt; F</i>
Model	5	1662168,60	332433,20	38,26	<0,0001
Error	24	208512,44	8688,02		
Corrected total	29	1870681,04			
R-Square	Coef.Var.	Root MSE	Mean		
0,888537	2,851555	93,20954	3268,726		

ANOVA	IZOD IMPACT RESISTENCE				
<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Sun of Square</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F Value</i>	<i>Pr &gt; F</i>
Model	5	547242,7833	109448,5567	36,22	<0,0001
Error	24	72521,8244	3021,7427		
Corrected total	29	619764,6077			
R-Square	Coef.Var.	Root MSE	Trans Mean		
0,882985	10,27466	54,97038	535,0090		

ANOVA	SHORE-D HARDNESS				
<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Sun of Square</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F Value</i>	<i>Pr &gt; F</i>
Model	5	12,5416667	2,50833333	5,05	0,0027
Error	24	11,9320000	0,49716667		
Corrected total	29	24,47366667			
R-Square	Coef.Var.	Root MSE	Mean		
0,512456	0,992307	0,705100	71,05667		

## REFERÊNCIAS GERAIS

ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; YUSRA, I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963-979, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.078>

ABDUL KHALIL, H. P. S.; CHATURBHUIJ, K. S.; MUSTAPHA, A.; YING, Y. T. et al. Nanofibrillated Cellulose reinforcement in thermoset polymer composites, Part 1, in: **Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites Production, Properties and Applications**, Eds: Jawaaid, M.; Boufi, B.; Abdul Khalil, H.P.S., Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. p. 1-18, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100957-4.00001-2>

ABDELLAOUI, H.; BOUHFID, R.; QAISS, A. AL K. Preparation of bionanocomposites and bionanomaterials from agricultural wastes, Parts 15, in: **Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites Production, Properties and Applications**, Eds: Jawaaid, M.; Boufi, B.; Abdul Khalil, H.P.S., Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. p. 341-371, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100957-4.00015-2>

ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, S. I. H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15nm from wood. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 3276–3278, 2007. <http://doi.org/10.1021/bm700624p>

ABE, K.; YANO, H. Formation of hydrogels from cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v.85, n. 4, p.733–737, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.03.028>

ADEKUNLE, K. F. Surface treatments of natural fibres—a review: Part 1. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 5, n. 3, 2015. <http://doi.org/10.4236/ojchem.2015.53005>

ADU, C.; BERGLUND, L.; OKSMAN, K.; EICHHORN, S. J. et al. Properties of cellulose nanofibre networks prepared from never-dried and dried paper mill sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p.765-771, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.263>

AHMED, A.; SCOTT, G. M.; AKHTAR, M.; MYERS, G. C. Biokraft pulping of Kenaf and its bleachability in: North American Nonwood Fiber Symposium. **Tappi Press**. Atlanta. GA. p. 231-238, 1998.

AKGUL, M.; KIRCI, H. An environmentally friendly organosolv (ethanol-water) pulping of poplar wood. **Journal of Environmental Biology**, V. 30, n. 5, p. 735-740. 2009.

ADEKUNLE, K. F. Surface treatments of natural fibres—a review: Part 1. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 5, n. 3, 2015. <http://doi.org/10.4236/ojchem.2015.53005>

ALBERTI, L. D.; SOUZA, O. F.; BUCCI, D. Z.; BARCELLOS, I. O. et al. Study on physical and mechanical properties of PHB Biocomposites with rice hull ash. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 557-561, 2014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.775-776.557>

ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues: wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technol.**, v. 99, n. 6, p.1664-1671, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.029>

ALVES, M. I.; MACAGNAN, K. L.; RODRIGUES, A. A., ASSIS, D. A. de. et al. Poly(3-hydroxybutyrate)-P(3HB): review of production process technology. **Industrial Biotechnology**, v.13, n. 4, 2017. <https://doi.org/10.1089/ind.2017.0013>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D256-02**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, ASTM: Internacional, West Conshohocken (PA), 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **(Revision) ASTM T 460-om-02**: Air resistance of paper (Gurley Method). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.



AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D618-13**: Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing. ASTM: International, West Conshohocken (PA). ASTM, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D638-14**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM: International, West Conshohocken (PA). ASTM, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D792-13**: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. ASTM: International, West Conshohocken (PA), 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D790-15**: Standard Test Methods for flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM: International, West Conshohocken (PA), 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 882-02**: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E96/E96M-10**: Standard test methods for water vapor transmission of materials. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2240-15(1e)**: Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, ASTM: International, West Conshohocken (PA). ASTM, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D6980-12**: Standard Test Method for Determination of Moisture in Plastics by Loss in Weight., ASTM: International, West Conshohocken (PA), 2012.

ANDRESEN, M.; STENIUS, P. Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized microfibrillated cellulose. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 28, n.6, p.837–844, 2007. <https://doi.org/10.1080/01932690701341827>

ANGELINI, S.; CERRUTI, P.; IMMIRZI, B.; SCARINZI, G. et al Acid-insoluble lignin and holocellulose from a lignocellulosic biowaste: biofillers in poly(3-hydroxybutyrate). **European Polymer Journal**, v. 76, p. 63–76, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.024>

ANGELINI, L. G.; LAZZERI, A.; LEVITA G.; FONTANELLI, D. et al. Rami (*Bohemeria nivea* (L) Gaud.) and Spanish Brom (*Spartium Junceum* L.) fibre for composite materials: agronomical aspects, morphology and mechanical properties. **Industrial Crops and Products**. v. 11, n. 2, p. 145-161, 2000. [http://doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00059-X](http://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00059-X)

ANKERFORS, M. **Microfibrillated cellulose: Energy-efficient preparation techniques and Key properties**. 57f. Tese. KTH Royal Institute of Technology School of Chemical Science and Engineering, Department of Fibre and Polymer Technology, Stockholm, Sweden, 2012.

AROLA, S.; MALHO, J. M.; LAAKSONEN, P.; LILLE, M; et al. The role of hemicellulose in nanofibrillated cellulose networks. **Soft Matter**. v. 9, p.1319–1323, 2013. <http://doi.org/10.1039/C2SM26932E>

ARORA, B.; BHATIA, R.; ATTRI, P. Bionanocomposites: Green materials for a sustainable future. **New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation**. n. 28, p. 699-712, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811033-1.00027-5>

ARRIETA, M. P.; FORTUNATI, E.; DOMINICI, F.; RAYÓN, E. et al. Multifunctional PLA/PHB/Cellulose nanocrystal films: processing, structural and thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v.107, p. 16-24, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.044>

ARZA, C. R.; JANNASCH, P.; JOHANSSON, P.; MAGNUSSON, P. et al. Effect of additives on the melt rheology and thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid]. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 41836, 2015. <https://doi.org/10.1002/app.41836>

ASRAR, J.; HILL, J. C. Biosynthetic processes for linear polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 3, n. 83, p. 457-483, 2002. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.2253>

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, n. 56, p. 111-112, 2004.

AULIN, C.; GÄLLSTEDT, M.; LINDSTRÖM, T. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 559-574, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9393-y>

AULIN, C.; SALAZAR-ALVAREZ, G.; LINDSTRÖM, T., High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose-nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability. **Nanoscale**, v. 4, n. 20, p. 6622-6628, 2012. <http://dx.doi.org/10.1039/c2nr31726e>

AZAM, A., KHUBAB, S., NAWAB, Y., MADIHA, J. et al. Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites – A review. **Journal of Industrial Textiles**, v. 47, n. 8, p. 2153-2183, 2016. <https://doi.org/10.1177%2F1528083716654468>

AZIZ, S.; SARKANEN, K. V. Organosolv pulping. A review. **TAPPI Journal**, v. 72, n. 3, p. 169-175, 1989.

BABAE, M.; JONOBI, M.; HAMZEH, Y.; ASHORI, A. Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 1-8, 2015. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.043>

BAGHERI, S.; JULKAPLI, N. M. Grafted nanocellulose as an advanced smart biopolymer, in: **Biopolymer Grafting: synthesis and Properties**, (eds)Vijay Kumar Thakur, chapter 12, p. 521-549, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-48104-5.00012-3>

BAI, H.; LI, Y.; WANG, W.; CHEN, G. et al. Interpenetrated polymer networks in composites with Poly(Vinyl Alcohol), micro- and nano-fibrillated cellulose (M/NFC) and PolyHEMA to develop packaging materials. **Cellulose**, v. 22, n. 6, p. 3877-3894, 2015. <http://doi.org/10.1007/s10570-015-0748-2>

BAJPAI, P. Brief description of the pulp and paper making process. Chapter 2. **Biotechnology for Pulp and Paper Processing**. New York: Springer-Verlag eds. p. 7-11, 2012.

BALI, G.; MENG, X.; DENEFF, J. I.; SUN, Q. et al. The effect of alkaline pretreatment methods on cellulose structure and accessibility. **ChemSusChem**, v. 8, n. 2, p. 275-279, 2015. <http://doi.org/10.1002/cssc.201402752>

BARHAM, P. J., KELLER, A., OTUN E. L.; HOLMES, P. A. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. **Journal of Materials Science**, v. 19, p. 2781-2794, 1984. <https://doi.org/10.1007/BF01026954>

BASTOS, V. S. Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos. **Revista do BNDES**, v. 14, n. 28, P. 201-234, Rio de Janeiro, dez. 2007. Disponível em: < [https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/11834/2/RB%2028%20Biopol%C3%ADmeros%20e%20Pol%C3%ADmeros%20de%20Mat%C3%A9rias-Primas%20Renov%C3%A1veis%20Alternativos%20aos%20Petroqu%C3%ADmicos\\_P\\_BD.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/11834/2/RB%2028%20Biopol%C3%ADmeros%20e%20Pol%C3%ADmeros%20de%20Mat%C3%A9rias-Primas%20Renov%C3%A1veis%20Alternativos%20aos%20Petroqu%C3%ADmicos_P_BD.pdf) >. Acesso em: 10 Jul. 2018.

BATRA, S. K. Other long vegetable fibers: Abaca, Banana, Sisal, Henequen, Flax, Ramie, Hemp, Sunn and Coir. Chapter 8. **Handbook of Fiber Chemistry** In: Lewin. M. ed. CRC Press. Boca Raton. 3<sup>rd</sup> ed. p. 405-452, 2007.

BHAT, A. H.; DASAN, Y. K.; KHAN, I.; JAWAID, M. Cellulosic biocomposites: potential materials for future. In: **Green Biocomposites, Green Energy and Technology**. Jawaaid, M., Salit, M., Alothman, O. (eds.), p. 69-100, 2017. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-49382-4\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-49382-4_4)

BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**. v. 24, n. 12, p.1259-1268, 2005. <https://doi.org/10.1177/0731684405049864>

BHATTACHARYA, D.; GEMINARIO, R. T.; WINTER, W. T. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. **Carbohydrate Polymers**. v. 73, p. 371-377, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.12.005>

BEECHER, J. Organic materials: Wood, trees and nanotechnology. **Nature Nanotechnology**, v. 2, p. 466-467, 2007. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.239>

BELBEKHOUCHE, S.; BRAS, J.; SIQUEIRA, G.; CHAPPEY C. et al. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. **Carbohydrate Polymers**. v. 83, n. 4, p. 1740-1748, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.036>

BELL, L. N.; LABUZA, T. P. Composition influence on the pH of reduced-moisture solutions. **Journal Food Science**. v. 57, n. 3, p. 732-734, 1992. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1992.tb08083.x>

BENATTI JUNIOR. R. **RAMI: Planta Têxtil e Forrageira**. São Paulo: Ed.Nobel.1988.

BENDZALA, J.; KOKTA, B. V. Optimization and fundamentals of high-yield pulping with ethanol. **Wood Science and Technology**, v. 29, n. 6, p. 467-479, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF00194205>

BERGLUND, L.; NÖEL, M.; AITÖMAKI, Y.; ÖMAN, T. et al. Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues: Efficiency and nanofiber characteristics. **Industrial Crops and Products**, v. 92, p. 84-92, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.003>

BIOCYCLE®. Disponível em: <[http://www.biocycle.com.br/images/propriedades\\_1000.pdf](http://www.biocycle.com.br/images/propriedades_1000.pdf)>. Acesso: 20 jan. de 2019

BLACKBURN, R. S. **Biodegradable and sustainable fibres**. Cambridge: Woodhead Publishing Series in Textiles. n. 47. The Textile Institute. 2005.

BOHMERT, K.; BALBO, I.; STEINBÜCHEL, A.; TISCHENDORF, G. et al. Constitutive expression of the  $\beta$ -ketothiolase gene in transgenic plants. A major obstacle for obtaining polyhydroxybutyrate-producing plants. **Plant Physiology**, v. 128, n. 4, p. 1282-1290, 2002.

BONEBERG, B. S.; MACHADO, G. D.; SANTOS, D. F.; GOMES, F. et al. Biorefinery of lignocellulosic biopolymers. **Revista Eletrônica Científica da UERGS**, v. 2, p. 79-100, 2016. <http://dx.doi.org/10.21674/2448-0479.21.79-100>

BORAND, M.; N. KARAOSMANOGLU, F. Effects of organosolv pretreatment conditions for lignocellulosic biomass in biorefinery applications: A review. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10. ID: 033104. <https://doi.org/10.1063/1.5025876>

BRACCO, S.; CALICIOGLU, O.; SAN JUAN, M. G; FLAMMINI, A. Assessing the Contribution of Bioeconomy to the Total Economy: A Review of National Frameworks. **Sustainability**, v. 10, n. 6, p.1698, 2018. <https://doi.org/10.3390/su10061698>

BRAGA, F. de O.; MILANEZI, T. L.; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L. et al. Ballistic comparison between epoxy-ramie and epoxy-aramid composites in multilayered armor systems. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 7, n. 4, p. 458, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.06.018>

BRINK, M. *Boehmeria nivea* (L.) Gaudich. Brink, M. and Achigan-Dako, E.G. (Editors). **PROTA (Plant Resources of Tropical Africa)**. Wageningen, Netherlands. 2011. Disponível em: <<http://www.prota4u.org/search.asp>>. Acesso em: 27 jan. 2018.

BROSSE, N.; HUSSIN, M. H.; RAHIM, A. A. **Organosolv Processes**. In: Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. Springer, Berlin, Heidelberg, 2017. [https://doi.org/10.1007/10\\_2016\\_61](https://doi.org/10.1007/10_2016_61)

BUCCI, D. Z. **Avaliação de embalagens de PHB (Poli (Ácido 3-hidróxibutírico)) para alimentos**. 2003. 146f. Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, SC, 2003.

BUCCI, D. Z.; TAVARES, L. B. B.; SELL, I. Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. **Polymer Testing**, v. 26, p. 908–915, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.06.013>

CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; GIRIO, F. M. Hemicellulose biorefineries: A review on biomass pretreatments. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 67, n. 11, p. 849-864, 2008. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/2429>

CASARIM, S. A.; AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 115-122, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282013005000003>

CASTRO-MAYORGA, J. L.; FREITAS, F.; REIS, M. A. M. et al. Biosynthesis of silver nanoparticles and polyhydroxybutyrate nanocomposites of interest in antimicrobial applications. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 108, p. 426-435, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.007>

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p.136-148, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.009>

CESARE, E; BARTOLL, C; CHIELLINI, F; CHIELLINI, E. Poly(hydroxyalkanoates)-Based Polymeric Nanoparticles for Drug Delivery. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**. v. 2009, Article ID 571702, 2009. <http://doi.org/10.1155/2009/571702>

CHAN, J. Microtubule and cellulose microfibril orientation during plant cell and organ growth. **Journal of Microscopy**. v. 247, n.1, p. 22-32, 2012. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2011.03585.x>

CHEN, T.; LI, Y.; LEI, L.; HONG, M. et al. Influence of residual black liquor in pulp on wastewater pollution after bleaching process. **Bioresources**, v.12, n.1, p. 2031-2039, 2017. <http://doi.org/10.15376/biores.12.1.2031-2039>.

CHEN, Y.; XU, W.; LIU, W.; ZENG, G. Responsiveness, swelling, and mechanical properties of PNIPA nanocomposite hydrogels reinforced by nanocellulose. **Journal of Materials Research**. v. 30, n. 11, p.1797-1807, 2015.

CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; CHEN, P. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate polymers**. v. 83, p.1804-1811, 2011.

CHENG, S.; ZHANG, Y.; CHA, R.; YANG, J. et al. Water-Soluble Nanocrystalline Cellulose Films with Highly Transparent and Oxygen Barrier Properties. **Nanoscale**, v. 8, n. 2, p. 973–978, 2016. <http://dx.doi.org/10.1039/C5NR07647A>

CHIRAYIL, C. J.; MATHEW, L.; THOMAS, S. Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosic fiber. **Reviews of Advanced Materials Science**, v. 37, p. 20-28, 2014. Disponível em: <[http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no\\_13714/03\\_13714\\_cintil.pdf](http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13714/03_13714_cintil.pdf)>. Acesso em 11 Out 2018.

CHO, S. Y.; PARK, H. H.; YUN, Y. S. et al. Influence of cellulose nanofibers on the morphology and physical properties of poly(lactic acid) foaming by supercritical carbon dioxide. **Macromolecular Research**, v. 21, n. 5, p. 529-533, 2013. <https://doi.org/10.1007/s13233-013-1057-y>

CHUN, S. J.; LEE, S. Y.; DOH, G. H.; LEE, S. et al. Preparation of Ultrastrength Nanopapers Using Cellulose Nanofibrils. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 521-526, 2011. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.10.022>

COUTINHO, B. C.; MIRANDA, G. B.; SAMPAIO, G. R.; De SOUZA, L. B. S. et al. A importância e as vantagens do Polihidroxibutirato (Plástico Biodegradável). **Holos**, ano 20, v.3, 2004. <https://doi.org/10.15628/holos.2004.49>

CYBULSKA, I.; BRUDECKI, G.; SCHMIDT, J. E.; TOMSEN, M. H. Organosolv fractionation of palm tree residues. In: Clean, Efficient and Affordable Energy for a Sustainable Future: The 7<sup>th</sup> International Conference on Applied Energy (ICAE2015) 17<sup>th</sup> International Conference on Applied Energy. **Energy Procedia**, v.75, p. 742-747, 2015.

DAHIYA, S.; KUMAR, A. N.; SHANTHI SRAVAN, J.; CHATTERJEE, S. et al. Food waste biorefinery: Sustainable strategy for circular bioeconomy. **Bioresource Technology**, v. 248, part A, p. 2-12, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.176>

DAWES, E. A.; SENIOR, P. J. The role and regulation of energy reserve polymers in micro-organisms. **Advances in Microbial Physiology**, v. 10, p. 135-266, 1973. [https://doi.org/10.1016/S0065-2911\(08\)60088-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2911(08)60088-0)

DE FRANCE, K. J.; HOARE, T.; CRANSTON, E. D. Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose. **Chemistry of Materials**, v. 29, p. 4609-4631, 2017. <http://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00531>

DÍAZ, M. J.; ALFARO, A.; GARCÍA, M. M.; EUGENIO, M. E. et al. Ethanol pulping from Tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. ssp *palmensis*). A new promising source for cellulose pulp. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v.49, p.1875-1881, 2004. <http://doi.org/10.1021/ie030611a>

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; DÍEZ-VICENTE, A. L. Poly(3-hydroxybutyrate)/ZnO Bionanocomposites with Improved Mechanical, Barrier and Antibacterial Properties. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. 6, p. 10950-10973, 2014. <https://dx.doi.org/10.3390%2Fijms150610950>

DOHERTY, W.; O.; S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C.M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops Products**, v. 33, n. 2, p. 259-276, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.022>

DU, Y.; YAN, N.; KORTSCHOT, M. The use of ramie fibers as reinforcements in composites, parts 4, in: **Biofiber Reinforcements in Composite Materials**, 1<sup>st</sup> ed. Omar Faruk, O., Sain, M. editors. Eds. Woodhead Publishing Serie in Composites Science and Engineering. n. 51, p. 104-137, 2014. <https://doi.org/10.1533/9781782421276.1.104>

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n.6, p.220-227, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>

DUAN, S.; LIU, Z.; FENG, X.; ZHENG, K. et al. Diversity and characterization of ramie-degumming strains. **Scientia Agricola**, v. 69, n. 2, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162012000200006>

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, p. 220-227, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-009-3874-0>



EL-NAHAS, A. M.; SALAHELDIN, T. A.; ZAKI, T.; EL-MAGHRABI, H. H. et al. Functionalized cellulose-magnetite nanocomposite catalysts for efficient biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 322, p. 167-180, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.031>

EL-HADI, A.; SCHNABEL, R.; STRAUPE, E.; MÜLLER, G.; HENNING, S. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. **Polymer testing**, v. 21, p. 665-674, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00142-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00142-8)

ERCEG, M.; KOVCIC, T.; KLAVIC, I. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. **Polymer Degradation & Stability**, v. 90, p. 313-318, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.048>

ESPINO-PERÉZ, E.; BRAS, J.; DUCRUET, V.; GUINAULT, A. et al. Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 3144-3154, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.07.017>

ESTEVEZ, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Polymer based nanocomposites: synthetic strategies for hybrid materials. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500020>

FAOSTAT. Statistic Division. Food and Agriculture Organization, Production Crops All Data, Rome, Italy: FAO, 2017. Disponível em: < <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em 10 Out. 2018

FERNANDES DINIZ, J. M. B.; GIL, M. H.; CASTRO, J. A. A. M. Hornification - its origin and interpretation in wood pulps. **Wood Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 489-494, 2004. <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-003-0216-2>

FERRER, A.; SALAS, C.; ROJAS, O. J. Physical, thermal, chemical and rheological characterization of cellulosic microfibrils and microparticles produced from soybean hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 84, p.337–343, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.014>

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue—soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480–488, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>

FOMIN, V. A.; GUZEEV, V. V. Biodegradable polymers, their present state and future prospects. **Progress in Rubber and Plastics Technology**, v. 17, n. 3, 2001. <https://doi.org/10.1177/147776060101700303>

FORNAZIERI JUNIOR, A. **RAMI: uma urtiga de muitos predicados**. São Paulo: Ed.Icone.1991.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 21, n. 2, p. 885-896, 2014. <http://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>

FRENCH, A. D.; CINTRÓN, M. S. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 583-588, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9833-y>

FRONE, A. N.; BERLIOZ, S.; CHAILAN, J. F.; PANAITESCU, D. M. Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites. **Carbohydrate Polymer**, v. 91, n. 1, p. 377–384, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.054>

FUKUZUMI, T. Biological Pulping: Fundamental Principles and Technological Problems. **Japan Tappi Journal**, v. 34, n. 12, p. 761-768, 2009.

FURUKAWA, T.; SATO, H.; MURAKAMI, R.; ZHANG, J. et al. Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(l-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry. **Macromolecules**, v. 38, n. 15, p. 6445-6454, 2005. <http://doi.org/10.1021/ma0504668>

- GAMELAS, J. A.; FERRAZ, E. Composite films based on nanocellulose and nanoclay minerals as high strength materials with gas barrier capabilities: key points and challenges. **BioResources**, v. 10, n. 4, p. 6310-6313, 2015.
- GARCIA, A.; ALRIOLS, M. G.; LIANO-PONTE, R.; LABIDI, J. Energy and Economic Assessment of Soda and Organosolv Biorefinary Process. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 516–525, 2011. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.10.002>
- GENNES, P. G. de. Wetting: statics and dynamics. **Reviews of Modern Physics**, v. 57, n. 3, part I, p. 827, 1985. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.827>
- GETACHEW, A.; WOLDESENBET, F. Production of biodegradable plastic by polyhydroxybutyrate (PHB) accumulating bacteria using low cost agricultural waste material. **Getachew and Woldesenbet BMC Research Notes**, v. 9, p. 509, 2016. <https://doi.org/10.1186/s13104-016-2321-y>
- GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Plastics, Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, 2017. <http://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- GIRARD, R. D. **Kinect study of an ethanol-water pulping process**. 1998. 299 f. Tese. The University of New Brunswick. New Brunswick. 1998.
- GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J-L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, n. 1, p. 39-50, 1994. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1994.tb02045.x>
- GONZÁLEZ, M.; TEJADO, Á.; PEÑA, C.; LABIDI, J. Organosolv pulping process simulations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 6, p. 1903-1909, 2008.
- GOUSSÉ, C.; CHANZY, H.; EXCOFFIER, G.; SOUBEYRAND, L. et al. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. **Polymer**, v. 43, n. 9, p. 2645-2651, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00051-4)
- GULYAZ, AL.; AYDEMIR, D.; KAYGIN, B.; AYRILMIS, N. et al. Preparation and characterization of biopolymer nanocomposites from cellulose nanofibrils and nanoclays. **Journal of Composite Materials**, v. 52, n.5, p.689-700, 2017. <http://doi.org/10.1177/0021998317713589>
- HANNUNKSELA, T.; HOLMBOM, B. Effect of sorbed galactoglucomannans and galactomannans on pulp and paper handsheet properties, especially strength properties. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 19, n. 2, p.237–244, 2004. <https://doi.org/10.3183/npprj-2004-19-02-p237-244>
- HASSAN, E. A.; HASSAN, M. L.; OKSMAN, K. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. **Wood and Fiber Science**, v. 43, n. 1, p. 76-82, 2011. ISSN: 0735-6161
- HAZRA, S. K.; KARMAKAR, P. G. **Jute and allied fibre updates**. Eds. Karmakar, P. G. et al. Central Research Institute for Jute and Allied Fibres, Kolkata, 2008, p. 38-45.
- HEARLE, J. W. S. **Structure properties and uses: fibre structure**. Hearle J. W. S and Peters. R. H (eds). London. Butterworth: 1963.
- HEES, T.; ZHONG, F.; RUDOLPH, T.; WALTHER, A. et al. Nanocellulose aerogels for supporting iron catalysts and in situ formation of polyethylene nanocomposites. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 11, 2017.
- HERGERT, H. **Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry**. In: Developments in Organosolv Pulping – An Overview. Young and Ahktar Eds. New York: John Wiley & Sons, 1998.



HERRICK, F. W.; CASEBIER, R. L.; HAMILTON, J. K.; SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. **Journal of Applied Polymer Symposium**, v. 37 p. 797-813, 1983.

HOU, M.; XU, L. B. Enhanced Electrical Conductivity of Cellulose Nanofiber/Graphene Composite Paper with a Sandwich Structure. **ACS ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 6, n. 3, p. 2983-2990, 2018. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02683>

HUANG, Y. Q.; WONG, C. K. C.; ZHENG, J. S.; BOUWMAN, H. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. **Environmental International**, v. 42, p. 41-99, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.04.010>

HUBBE, M. A.; FERRER, A.; TYAGI, P.; YIN, Y. et al. Nanocellulose in packaging, **BioResources**. v. 12, n. 1, p. 2143-2233, 2017. <http://doi.org/10.15376/biores.12.1.2143-2233>

HYMAN, D.; SLUITER, A.; CROCKER, D.; JOHNSON, D. et al. NREL/TP-510-42617. Determination of Acid Soluble Lignin Concentration Curve by UV-Vis Spectroscopy. **Laboratory Analytical Procedure (LAP)** 2008. Disponível em: <<https://permanent.access.gpo.gov/lps94095/42617.pdf>>. Acesso em: 05 Ago. 2018. International Organization for Standardization. ISO 5269-2: Pulp – Preparation of laboratory sheets for physical testing, Part 2: Rapid Köthen method, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2004.

IFUKU, S.; NOGI, M.; YOSHIOKA, M.; MORIMOTO, M. et al. Fibrillation of dried chitin into 10–20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic condition. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n.1, p. 134–139, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.02.006>

IKPAMBESE, K. K.; GUNDU, D. T.; TULEUN, L. T. Evaluation of Palm Kernel Fibers (PKFs) for production of asbestos-free automotive brake pads. **Journal of King Saud University – Engineering Sciences**, v. 28, p.110–118, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2014.02.001>

IWATAKE, A.; NOGI, M.; YANO, H. Cellulose Nanofiber-Reinforced Polylactic Acid. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 2103-2106, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.03.006>

IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 3, p.1022-1026, 2008. <https://doi.org/10.1021/bm701157n>

IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The effect of hemicellulose on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1022-1026, 2008. <https://doi.org/10.1021/bm701157n>

JIANG, L.; MORELIUS, E.; ZHANG, J.; WOLCOTT, M. et al. Study of the poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisker composites prepared by solution casting and melt processing. **Journal of Composite Materials**, v. 42, n. 24, p. 2629-2645, 2008. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998308096327>

JIMÉNEZ, L.; PERÉZ, I.; GARCIA, J. C.; RODRIGUEZ, A. et al. Influence of ethanol pulping of wheat straw on the resulting paper sheets. **Process Biochemistry**. v. 37, p. 665-672, 2002.

JOHANSSON, A.; AALTONEN, O. Y.; YLINEN, P. Organosolv pulping - methods and pulp properties. **Biomass**, v. 13, n. 1, p. 45-65, 1987.

JONOOBI, M.; MATHEW, A. P., OKSMAN, K. Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 232–238, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.03.018>

JOSSET, S.; ORSOLINI, P.; SIQUEIRA, G.; TEJADO A. et al. Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat straw and recycled newspaper through a grinding process. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 29, n.1, p.167–175, 2014.

JOSE, S.; RAJNA, S.; GHOSH, P. Ramie fibre processing and value addition. **Asian Journal Textile**, v. 7, n. 1, p.1-9, 2017. <https://doi.org/10.3923/AJT.2017.1.9>

KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A.; KANGO, S. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potencial application. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, n. 1, p. 5-31, 2014. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3112-9>

KALIA, S.; DUFRESNE, A.; CHERIAN, B. M.; KAITH, B. S. et al. Cellulose-Based Bio-and Nanocomposites: A Review. **International Journal of Polymer Science**, p.1-35, 2011. <http://dx.doi.org/10.1155/2011/837875>

KAFY, A.; KIM, H. C.; ZHAI, L.; KIM, J. W. et al. Cellulose long fibers fabricated from cellulose nanofibers and its strong and tough characteristics. **Scientific Reports**, n. 7, 17683, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17713-3>

KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. **eXPRESS Polymer Letters**, v.1, n. 9, p. 546–575, 2007. <http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.78>

KAO, H. W. A.; BASTARRACHEA, M. I. L.; PADILHA, Y. P.; RODRÍGUEZ, J. V. C. et al. Thermal degradation of poly(caprolactone), poly(lactic acid), and poly(hidroxybutyrate) studied by TGA/FTIR and other analytical techniques. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 9, p. 4191-4205, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2260-3>

KARGARZADEH, H.; MARIANO, M.; HUANG, J.; LIN, N. et al. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, v. 132, p. 368-393, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.04>

KAZA, S.; YAO, L. C.; BHADA-TATA, P.; VAN WOERDEN, F.; What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. Urban Development; Washington, DC: **Word Bank**. Disponível em :< <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/30317>>. Acesso em: 02 Fev.2019.

KHAZRAJI, A. C., ROBERT, S. Interaction effects between cellulose and water in nanocrystalline and amorphous regions: A novel approach using molecular modeling. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013. Article ID 409676, 2013. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/409676>

KHOSHKAVA, V.; KAMAL, M. R. Effect of Surface Energy on Dispersion and Mechanical Properties of Polymer/Nanocrystalline Cellulose Nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 9, p. 3155-3163, 2013. <http://dx.doi.org/10.1021/bm400784j>

KIM, J. H., SHIM, B. S., KIM, H. S., LEE, Y. J. et al. Review of nanocellulose for sustainable future materials. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology**, v. 2, p. 197-213, 2015. <https://doi.org/10.1007/s40684-015-0024-9>

KIZILTAS, A.; GARDNER, D. J.; HAN, Y.; YANG, H. S. Mechanical Properties of Microcrystalline Cellulose (MCC) Filled Engineering Thermoplastic Composites. **Journal Polymer Environmental**, v. 22, p. 365–372, 2014. <http://doi.org/10.1007/s10924-014-0676-5>.

KOKTA, B. V.; AHMED, A. Feasibility of explosion pulping of bagasse. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 26, p. 107-123, 1992.

KOZLOWSKI, R.; RAWLUK, M.; BARRIGA-BEDOYA, J. **Bast and other plant fibres**. Chapter 5. In: Ramie. Institute of Natural Fibres. Poland. Robert R. Franck eds. The Textile Institute. Woodhead Publishing Ltd.: Cambrige. England. 2005. <https://doi.org/10.1533/9781845690618.207>

KUMAR, P.; BARRETT, D.M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 8, p. 3713-3729, 2009.

- KUMAR, V.; BOLLSTROM, R.; YANG, A.; CHEN, Q. X. et al. Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. **Cellulose**, v. 21, n. 5, p.3443-3456, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0357-5>
- KUMODE, M. M. N.; BOLZON, G. I. M.; MAGALHÃES, W. L. E.; SATYANARAYANA, K. G. Microfibrillated Nanocellulose from Balsa Tree as Potential Reinforcement in the Preparation of 'Green' Composites with Castor Seed Cake. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p.1157-1163, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.083>
- KWAK, H. H.; LEE, H.; LEE, M. E.; JOON JIN, H. Facile and green fabrication of silk sericin films reinforced with bamboo-derived cellulose nanofibrils. **Journal of Cleaner Production**, v. 200, p. 1034-1042, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.289>
- LAGARON, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. **Materials Science and Technology**, v. 20, n. 1, p. 1-7, 2004. <https://doi.org/10.1179/026708304225010442>
- LAURE, S.; LESCHINSKY, M.; FRÖHLING, M.; SCHULTMANN, F. et al. Assessment of an organosolv lignocellulose biorefinery concept based on a material flow analysis of a pilot plant. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 48, n. 9-10, p. 793-798, 2014.
- LAVARACK, B.; RAINEY, T.; FALZON, K.; BULLOCK, G. A preliminary assessment of aqueous ethanol pulping of bagasse: The Ecopulp Process. **International Sugar Journal**, v.107, n. 1283, p. 611-615, 2005.
- LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735-764, 2012. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>
- LEE, E. Y.; JENDROSSEK D.; SCHIRMER, A.; CHOI, C.Y. et al. Biosynthesis of copolyesters consisting of 3-hydroxybutyric acid and medium-chain-length 3-hydroxyalkanoic acids from 1,3-butanediol or from 3-hydroxybutyrate by *Pseudomonas* sp. A33. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 42, n. 6, p. 901-909, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF00191189>
- LENZ, R. W.; MARCHESSAULT, R. H. Bacterial polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2005. <https://doi.org/10.1021/bm049700c>
- LEWICKI, P. P. Water as the determinant of food engineering properties. A review. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 4, p. 483-495, 2004. [http://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00219-X](http://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00219-X)
- LI, J.; ISAYEV, I. I.; REN, X.; SOUCEK, M. D. Toward replacement of petroleum oils by modified soybean oils in elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v.89, p.608-630, 2016. <https://doi.org/10.5254/rct.16.84830>
- LI, Z.; LI, Z.; DING, R.; YU, C. Composition of ramie hemicelluloses and effect of polysaccharides on fiber properties. **Textile Research Journal**, v. 86, n. 5, p. 451-460, 2015. <https://doi.org/10.1177/0040517515592811>
- LINDSTRÖM, T.; AULIN, C. Market and technical challenges and opportunities in the area of innovative new materials and composites based on nanocellulosics. **Scandinavian Journal of Forest Research**, v. 29, p. 345-351, 2014. <https://doi.org/10.1080/02827581.2014.928365>
- LIU, D. Y.; SUI, G. X.; BHATTACHARYYA, D. Properties and characterization of electrically conductive nanocellulose-based composite films. In: **Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites**, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. p. 3-25, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100079-3.00001-6>
- LOPES, M. S. G. **Produção de plásticos biodegradáveis usando hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar**. 68 f. Tese. Programa de Pós-graduação Interunidades em Biotecnologia USP – Instituto Butantã – IPT, São Paulo, 2010. <http://doi.org/10.11606/T.87.2010.tde-29092010-160435>

LORA, E. S.; ANDRADE, R. V. Biomass as energy source in Brazil. **Renewable and sustainable energy reviews**. v. 13, p. 777-788, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.12.004>

LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. **Polymer**. v. 49. n. 5, p. 1285-1296, 2008.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites—reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 2, p.198-204, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.027>

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F. da; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M. et al. Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**. v. 36, n. 1, p. 67-80, 2015. <http://doi.org/10.5433/1679-0375.2015v36n1p67>

LUNDAHL, M. J.; CUNHA, A. G.; ROJO, E.; PAPAGEORGIOU, A. C. et al. Strength and water interactions of cellulose I filaments wet-spun from cellulose nanofibril hydrogels. **Scientific Reports**. v. 6, n. 30695, p. 1–13, 2016. <https://doi.org/10.1038/srep30695>

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; SILVA, J. B. da; CRUZ, L. S. et al. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p.1275-1282, 2014. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140220>

MACHADO, M. L. C.; PEREIRA, N. C.; MIRANDA, L. F. de; TERENCE, M. C. Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxibutirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 65-71, 2010. ISSN: 0104-1428

MAHESWARI, C.U.; REDD, Y. K. O.; MUZENDA, E. et al. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue-Cocosnucifera. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, n. 9, p. 555-563, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.06.039>

MAITI, P.; BATT, C. A.; GIANNELIS, E. P. New Biodegradable Polyhydroxybutyrate/Layered Silicate Nanocomposites. **Biomacromolecules**. v. 8, n. 11, p. 3393-3400, 2007. <http://doi.org/10.1021/bm700500t>

MAO, R.; GOUTIANOS, S.; TU, W.; MENG N, et al. Modelling the elastic properties of cellulose nanopaper. **Materials and Design**. v. 126, p.183–189, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.050>

MARTON, R.; GRANZOW, S.G. **Use of etanol in alkaline pulping**. Patent WO 1982/001568 A-1. Disponível em: < [https://www.google.ch/patents/WO1982001568A1?cl=en&dq=ethanol+alkaline++pulp&hl=pt-BR&sa=X&ved=0ahUKEwiukuumi8fNAhUHKZAKHeSVCVcQ6AEIHDA&as\\_sitemap=1](https://www.google.ch/patents/WO1982001568A1?cl=en&dq=ethanol+alkaline++pulp&hl=pt-BR&sa=X&ved=0ahUKEwiukuumi8fNAhUHKZAKHeSVCVcQ6AEIHDA&as_sitemap=1) >. Acesso em: 26 nov. 2016.

MATHER, R. R.; WARDMAN R. H. **The Chemistry of Textile fibres**. Cambridge: RSC Publishing, 2011.

MELO, J. D. D.; CARVALHO, L. F. M.; MEDEIROS, A. M.; SOUTO, C. R. O.; et al. A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnauba fibers, **Composites: Part B**, n. 43, p. 2827–2835, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.046>

MISSIO, A. L.; MATTOS, B. D.; FERREIRA, D. DE F.; MAGALHÃES, W. L. E.; et al. Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging. **Journal of Cleaner Production**. v. 184, p.143-151, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.205>

MITRA, S.; SAHA, S.; GUHA, B.; CHAKRABARTI, K. et al. **Ramie: The Strongest Bast fibre of Nature**, Technical Bulletin n. 8, Central Research Institute for Jute and Allied Fibres, ICAR. Barrackpore: Kolkata, p.38, 2013. <https://doi.org/10.13140/2.1.3519.5842>

- MODENBACH, A. A.; NOKES, S. E. Effects of sodium hydroxide pretreatment on structural components of biomass. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v. 57, n. 4, p. 1187-1198, 2014. <https://doi.org/10.13031/trans.57.10046>
- MOLIN, U.; TEDER, A. Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**. v. 17, n. 1, p.14–19, 2002. <http://dx.doi.org/10.3183/NPPRJ-2002-17-01-p014-019>
- MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties e nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.
- MORAES, A.; de S.; GÓES, T. S. de; HAUSEN, M.; MORAIS, J. P. S. et al. Morphological characterization of cellulose nanocrystals by atomic force microscopy. **Matéria**. v. 21, n. 2, 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-707620160002.0050>
- MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M.; Procedimentos para análise lignocelulósica, Embrapa – **Documento**, 236, Embrapa algodão, Campina Grande – PB, 2010. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/883400/1/DOC236.pdf>>. Acesso em: 1 de Ago. 2018.
- MORTON, W.E.; HEARLE, J.W.S. **Physical Properties of Textile Fibres**. 3<sup>th</sup> Ed. The Textile Institute. Manchester. 1993.
- MOTTIN, A. C.; AYRES, E.; ORÉFICE, R. L.; CÂMARA, J. J. D. What changes in poly(3-hydroxybutyrate) (phb) when processed as electrospun. nanofibers or thermo-compression molded film?. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 57-66, 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0280>
- MOUSA, M. H.; DONG, Y.; DAVIES, I. J. Recent advances in bionanocomposites: preparation, properties, and applications. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**. v. 65, n. 5, p. 225-254, 2016. <https://doi.org/10.1080/00914037.2015.1103240>
- MUURINEN, E. **Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid pulping**. 314f. Tese. Department of Process Engineering. University of Oulu, Finland, 2000.
- MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTHY, K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. **Journal of Applied Polymer Science**, 45726, p. 1-35, 2018. <https://doi.org/10.1002/app.45726>
- NAGIB, H. F.; AZIZ, M. S. A.; SAAD, G. R. Effect of organo-modified montmorillonite on thermal properties of bacterial poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 53, n.1, p. 90-96, 2014. <http://dx.doi.org/10.1080/03602559.2013.843693>
- NAIR, S. S.; ZHU, J. Y.; DENG, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Characterization of cellulose nanofibrillation by micro grinding. **Journal Nanoparticles Research**, v. 16, n. 2349, p.1-10, 2014. <http://doi.org/10.1007/s11051-014-2349-7>
- NAKANO, T.; TANIMOTO, T.; HASHIMOTO, T. Morphological change induced with naoh-water solution for ramie fiber: change mechanism and effects of concentration and temperature. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 7510–7517, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7565-5>
- NALIB, N.; PERRONE, F.; CEMAZAR, M.; DAPAS, B. et al. Potential Applications of Nanocellulose Containing Materials in the Biomedical Field. **Materials**, v. 10, n. 8, p.1-31, 2017.<http://doi.org/10.3390/ma10080977>
- NASCIMENTO, J. F. do. **Estudo da processabilidade e da caracterização do poli (ácido 3-hidroxibutírico) – PHB obtido a partir da cana-de-açúcar**. Campinas, 2001. 74f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia dos Materiais) – Faculdade de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2001.



NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**. v. 93, p.2-25, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>

NERY, T. B. R.; SANTOS, Z. I. G. DOS; JOSÉ, N. M. Desenvolvimento e caracterização de biocompósitos de polihidroxibutirato e fibras de bananeira. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018. ISSN-1517-7076 artigo e-12257.

NI, Y.; HEININGEN, A. R. P. Lignin removal from Alcell pulp by washing with ethanol and water. **TAPPI Journal**, v. 79, n. 3. p. 239-243, 1996.

NOBUTA, K.; TERAMURA, H.; ITO, H.; HONGO, C. et al. Characterization of cellulose nanofiber sheets from different refining processes. **Celullose**, v. 23, p. 403-414, 2016. <http://doi.org/10.1007/s10570-015-0792-y>

OLIVEIRA, M. H. Rami, uma cultura em extinção. **Informe Setorial** 12, 1996. B.N.D.S. Disponível em: <[https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecime nto/setorial/is12rami.pdf](https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecime nto/setorial/is12rami.pdf)>. Acesso em: 14 Set. 2018.

OLIVEIRA, L. R. M.; NASCIMENTO, V. M.; CORSO, D. L. S.; SILVA, V. F. M. et al Effects of alkaline organosolv delignification on enzymatic conversion of cellulose from sugarcane bagasse pretreated by steam explosion. **Revista Investigaciones Aplicadas**. v. 7. n.1, p.1-10, 2013.

OLKHOV, A. A.; IODANSKII, A. L.; FELTSHEIN, M. M.; ZAIKOV, G. E. Influence of solvent parameters on morphology of polyhydroxybutyrate. **Polymers Research Journal**. v. 7, n. 1, 2013. <http://doi.org/10.15688/jvolsu10.2017.1.3>

OKSMAN, K.; AITOMÄKI, Y.; MATHEW, A. P.; SIQUEIRA, G. et al. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. **Composites: Part A**, v. 83, p. 2-18, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.041>

PACAPHOL, K.; AHT-ONG, D. Preparation of hemp nanofibers from agricultural waste by mechanical defibrillation in water. **Journal Cleaner Production**, v. 142, Part 3, p. 1283-1295, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.008>

PACHEKOSKI, W.; M.; AGNELLI, J. A. M.; BELEM, L. P. Thermal, mechanical and morphological properties of poly (hydroxybutyrate) and polypropylene blends after processing. **Materials Research**, 12, n. 2, pp.159-164, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392009000200008>

PACHEKOSKI, W. M.; DALMONI, C.; AGNELLI, J. A. M. The Influence of the industrial processing on the degradation of poly(hidroxybutyrate) – PHB. **Materials Research**. v. 16, n. 2, p. 327-332, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392012005000180>

PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. Estudo da miscibilidade das misturas de PHB e PLA, com um PHB de alta polidispersividade. **Polímeros**. v. 25, n.1, p.70-75, 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1586>

PACHUAU, L. **Application of nanocellulose for controlled drug delivery**. In: **nanocellulose and nanohydrogel matrices**. Eds. M. Jawaid and F. Mohammad, 2017. <http://doi.org/10.1002/9783527803835.ch1>

PANDEY, S. N. Ramie fibre: Part II. Physical fibre properties. A critical appreciation of recent developments. **Textile Progress**. v. 39, n. 4, p.189–268, 2007.

PAPAGEORGIOU, G. Z.; PANAYIOTOU, C. Crystallization and melting of biodegradable poly(propylene suberate). **Thermochimica Acta**, v. 523, n. 1-2, p. 187-199, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.05.023>

PARK, M.; SHIN, S.; CHENG, J.; HYUN, J. Nanocellulose based asymmetric composite membrane for the multiple functions in cell encapsulation. **Carbohydrate Polymers**, v. 158, p. 133-140, 2017.



PENG, Y.; GARDNER, D.J.; HAN, Y.; KIZILTAS, A. et al. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. **Cellulose**, v. 20, p. 2379-2392, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0019-z>

PICKERING, K. L.; ARUAN EFENDY, M. G.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites: Part-A**, v. 83, p. 98–112, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>

POLETO, M.; ORNAGHI JR, H. L.; ZATERRA, A. J. Native cellulose: structure, characterization and thermal properties. **Materials**, v. 7, n. 9, p. 6105-6119, 2014. <https://doi.org/10.3390/ma7096105>

POLLETO, M.; PISTOR, V.; ZATTERA A. J. Structural characteristics and thermal properties of native cellulose. Chapter 2. In: **Cellulose – Fundamental Aspects**. INTECH, 2013. <http://doi.org/10.5772/50452>

POLETO, M.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M. C.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, p.148–153, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.122>

PORTER, M. M.; YU, J. Crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) granules in different environmental conditions. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 2, p. 301-310, 2011. <http://doi.org/10.4236/jbnt.2011.23037>

POSTEK, M. T.; POSTER, D. L. Update on bio-refining and nanocellulose composite materials manufacturing. **Proc SPIE Int Soc Opt Eng**, 2017. ID.10354, 103540H. <https://dx.doi.org/10.1117/12.2275237>.

PRADELLA, J. G. C. “Biopolímeros e Intermediários Químicos”. **Relatório técnico** n. 84396-205. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos (CGEE). Laboratório de Biotecnologia Industrial – LBI/CTPP. São Paulo, 2006.

QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P. de; TADA, E. dos S.; FELISBERTI, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v. 33, p.438-446, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000200035>.

RASTOGI, V. K.; SAMYN, P. Synthesis of Polyhydroxybutyrate Particles with Micro-to-Nanosized Structures and Application as Protective Coating for Packaging Papers. **Nanomaterials**, v. 7, n. 5, 2017. <http://doi.org/10.3390/nano7010005>

RAZA, Z. A.; ABID, S.; BANAT, I. M. Polyhydroxyalkanoates: characteristics, production, recent developments and applications. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.126, p.45-56, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.10.001>

REIS, K. C.; PEREIRA, L.; MELO, I. C. N. A. Particles of coffee wastes as reinforcement in polyhydroxybutyrate (phb) based composites. **Materials Research**, v. 18, p. 546-552, 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.318114>

RIYAJAN, S. A. Robust and biodegradable polymer of cassava starch and modified natural rubber. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 267–277, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.038>

RODRÍGUEZ, A.; ESPINOSA V. E.; JUAN, R.; SÁNCHEZ, R. et al. Different solvents for organosolv pulping. Chapter 2. In: **Pulp and Paper Processing** (eds) IntechOpen. 2018.<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79015>

RODRÍGUEZ, A.; JIMÉNEZ, L. Pulping with organic solvents other than alcohols. **Afinidad LXV Revista de Química Teórica y Aplicada**, v. 65. n. 535, 2008. ISSN: 2339-9686.

- ROJO, E.; PERESIN, M. S.; SAMPSON, W. W.; HOEGGER, I. C. et al. Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films. **Green Chemistry**, v. 17, n. 3, p.1853-1866, 2015. <http://doi.org/10.1039/C4GC02398F>
- ROMANZINI, D.; ORNAGHI JUNIOR, H. L.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Preparation and characterization of ramie-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. **Materials Research**, v.15, p. 415-420, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392012005000050>
- ROSA, D. S.; LENZ, D. M. Biocomposites: influence of matrix nature and additives on the properties and biodegradation behavior. Chapter 16. I: **Biodegradation – Engineering and Technology**, Chamy, V and Rosenkranz, F. (eds) IntechOpen (ed), p. 433-479, 2013. <http://dx.doi.org/10.5772/56290>.
- ROOHI, K. B., ZAHEER, M. R., KUDDUS, M. PHB (poly- $\beta$ -hydroxybutyrate) and enzymatic degradation. **Polymers Advances Technologies**, v. 29, p. 30–40, 2018. <https://doi.org/10.1002/pat.4126>
- ROYER, S. J.; FERRÓN, S.; WILSON, S. T.; KARL, D. M. Production of methane and ethylene from plastic in the environment. **PLoS ONE**, v. 13, n. 8, 2018. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0200574v>.
- SABO, R.; YERMAKOV, A.; LAW, C. T.; ELHAJJAR, R. Nanocellulose-enabled electronics, energy harvesting devices, smart materials and sensors: a review. **Journal of Renewable Materials**, v. 4, n. 5, p. 297-312, 2016. <http://doi.org/10.7569/JRM.2016.634114>.
- SADI, R. K.; FECHINE, G. J. M.; DEMARQUETTE, N. R. Effect of prior photodegradation on the biodegradation of polypropylene/poly(3-hydroxybutyrate) blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 53, n. 10, 2013. <https://doi.org/10.1002/pen.23471>
- SALAS, C.; NYPELÖ, T.; RODRIGUEZ-ABREU, C.; R.; CARILLO, C. et al. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, p. 383–396, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.003>
- SANTOS, A. J. A.; ANJOS, O.; SIMÕES, R.; RODRIGUES, J. et al. Kappa Number Prediction of *Acacia melanoxylon* Unbleached kraft Pulps using NIR-PLSR Models with a Narrow Interval of Variation. **BioResources**, v. 9, n. 4, p. 6735-6744, 2014.
- SANTOS, A. J. dos; VALENTINA, L. V. O. D.; SCHULZ, A. A. H.; DUARTE, M. A. T. From Obtaining to degradation of PHB: Material properties. Part I. **Ingeniería y Ciencia**, v. 13, n. 26, p. 269-298, 2017. <http://dx.doi.org/10.17230/ingciencia.13.26.10>.
- SANTOS, D. B. Review study: biotechnological processes for obtaining polyhydroxyalkanoates and polyhydroxybutyrate. **Evolution in Polymer Technology Journal**, v. 1, n. 1, 2018. ID. 180001.
- SANTOS, F. A.; QUEIROZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>
- SANTOS, F. A.; QUEIROZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; MANFREDI, M. et al. Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar visando a produção de etanol celulósico. **Química Nova**, v. 37, p. 56-62, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422014000100011>.
- SANTOS, F. A. dos; TAVARES, M. I. B. Development of biopolymer/cellulose/silica nanostructured hybrid materials and their characterization by NMR relaxometry. **Polymer Testing**, v. 47, p. 92-100, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.08.008>
- SANTOS, F. A. dos; IULIANELLI, G. C. V.; TAVARES, M. I. B. The Use of Cellulose Nanofillers in Obtaining Polymer Nanocomposites: Properties, Processing, and Applications. **Materials Sciences and Applications**, v. 7, p. 257-294, 2016. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2016.75026>

SAMIR, A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612-626, 2005. <http://dx.doi.org/10.1021/bm0493685>

SARKAR, D.; SINHA, M.; KUNDU, A.; KAR, C. et al. Why is ramie the strongest yet stiffest of bast

SARKANEN, K.V. Chemistry of solvent pulping. **TAPPI Journal**, v. 73, n.10, p.215-219, 1990. fibres? . **Current Science**, v. 98, n. 12, p. 1570-1572, 2010. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/24107542>>. Acesso em: 10 de Jun. 2018.

SCHÖNBERG, C.; OKSANEN, T.; SUURNÄKKI, A.; KETTUNEN, H. et al. The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft pulp fibres. **Holzforschung**. v. 55, n. 6, p.639–644, 2001. <https://doi.org/10.1515/HF.2001.104>

SEBILE, E. V.; WILCOX C.; LEBLETON, L.; MAXIMENKO, N. et al. A global inventory os small floating plastic debris. **Environmental Research Letters**, v. 10, n. 12, 2015. <http://doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124006>

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>

SEHAQUI, H.; ALLAIS. M.; ZHOU, Q.; BERGLUND. L. A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composite Science and Technology**, v. 71, p. 382-387, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.12.007>

SEN, T.; REDDY, H. N. J. Various industrial applications of hemp, kinaf, flax and ramie natural fibres. **International Journal of Innovation. Management and Technology**, v. 2, n. 3, p.192-198, 2011. <http://doi.org/10.7763/IJIMT.2011.V2.130>

SEOANE, I. T.; MANFREDI, L. B.; CYRAS V. P. Properties and processing relationship of polyhydroxybutyrate and cellulose biocomposites. **Procedia Materials Science**. v. 8, p. 807–813, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.139>

SEOANE, I. T.; CERRUTI, P.; VASQUEZ, A.; MANFREDI, L. B. et al. Polyhydroxybutyrate-based nanocomposites with cellulose nanocrystals and bacterial cellulose. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 25, n. 3, p.586-598, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0838-8>

SHATALOV, A. A.; PEREIRA, H. *Arundo donax* L. reed: New perspectives for pulping and bleaching. 5. Ozone-based TCF bleaching of organosolv pulps. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 472-478, 2008.

SHEYKHNAZARI, S.; TABARSA, T.; ASHORI, A.; GHANBARI, A. Bacterial cellulose composites loaded with sio<sub>2</sub>nanoparticles: dynamic-mechanical and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules (Part A)**, n. 93, p.672–677, 2016.<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.035>

SHIMIZU, M.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p.1-7, 2016.<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.002>

SHMULSKY, R.; JONES, P. D. **Forest Products and Wood Science: An Introduction**. Ed. John Wiley & Sons, 2011.

SILVEIRA, E. Útil sem poluir: Plástico de cana-de-açúcar degrada-se no meio ambiente em um ano, graças à ação das bactérias usadas em sua produção. **Revista Pesquisa FAPESP Edição Especial 50 anos**. Disponível em: <[http://revistapesquisa.fapesp.br/revista/ver-edicao/?e\\_id=35](http://revistapesquisa.fapesp.br/revista/ver-edicao/?e_id=35)>. Acesso em: 10 jul 2018.

SILVERAJAH, V. S. G.; IBRAHIM, N. Z.; ZAINUDDIN, N. Z.; YUNUS, W. M. Z. W. et al. Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/epoxidized palm olein blend. **Molecules**, v. 17, n. 10, p.11729-11747, 2012. <https://dx.doi.org/10.3390%2Fmolecules171011729>

SIMONASSI, N. T.; PEREIRA, A. C.; MONTEIRO, S. N.; MARGEM, F. M. et al. Reinforcement of Polyester with Renewable Ramie Fibers. **Material Research**, v. 20 (Suppl.2), 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-1046>

SINGH, D. P. **Ramie (*Bohemeria nivea*)**. Central research institute for jute & allied fibres. Indian Council of Agricultural Research. Krishi Bhavan: New Delhi, 1996.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v. 2, n.4 p. 728-765, 2010. <https://doi.org/10.3390/polym2040728>

SIRÓ, I.; PLACKETT, D.; Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCALATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON D. et al. NREL/TP-510-42618. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP) 2012. Disponível em:<[http://www.nrel.gov/biomass/analytical\\_procedures.html](http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html)>. Acesso em: 05 de Agos. 2018.

SMOLE, M. S.; HRIBERNIK, S.; KLEINSCHKE, K. S.; KREZE, T. Plant Fibre for textile and Technical Applications. Agricultural and Biological Sciences. Chapter 15, in: **Advances in Agrophysical Research**. Publisher: InTech. p. 408, 2013. <http://dx.doi.org/10.5772/52372>

SMOLE, M. S.; HRIBERNIK, S.; KLEINSCHKE, K. S.; KREZE, T. Plant fibre for textile and technical applications. Agricultural and biological sciences. In: **Advances in Agrophysical Research**. Publisher: InTech. Chapter 15, p. 369-398, 2013. <http://dx.doi.org/10.5772/52372>

SOARES, P. A.; RUSSELL, C. E. V. **Conversão da celulose pela tecnologia Organosolv**. São Paulo: USP/NAIPPE. 2007. Relatório Técnico.

SONG, Y.; JIANG, W.; NIE, K.; ZHANG, Y. et al. An alkali-free method to manufacture ramie fiber. **Textile Research Journal**, v. , n. , p. 1-7, 2018. <https://doi.org/10.1177%2F0040517518811946>

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; HABIBI, Y.; ROJAS, O. J. et al. The Effect of Chemical Composition on Microfibrillar Cellulose Films from Wood Pulps: Mechanical Processing and Physical Properties. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 5961-5968, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.104>

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J.; PAWLAK, J. J. et al. Water Vapor Barrier Properties of Coated and Filled Microfibrillated Cellulose Composite Films. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 4370–4388, 2011. ISSN: 1930-2126

SRIDACH, W. The environmentally benign pulping process of non-wood fibers. **Suranaree Journal Science Technology**, v.17, n. 2, p.105-123, 2010.

SRITHEP, Y.; TURN, L-S.; ELLINGHAM, T.; PENG, J. et al. Melt compounding of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (phbv) / nanofibrillated cellulose (nfc) nanocomposites: properties and solubility of carbon dioxide. In: **Proceeding of the ANTEC 2013 Conference**, p. 22-24, 2013, Cincinnati, OH.

STEINBÜCHEL, A.; FÜCHTENBUSCH, B. Bacterial and other biological systems for Polyester production. **Trends Biotechnology**, v. 10, n. 6, p. 419–427. 1998.<http://doi.org/10.1089/ind.2017.0013>

- STELTE, W.; SANADI, A. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 24, 2009. <http://doi.org/10.1021/ie9011672>
- STENSTAD, P.; ANDRESEN, M.; TANEM, B. S.; STENIUS, P. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 35-45, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9143-y>
- SUN, X.; WU, Q.; ZHANG, X.; REN, S. et al. Nanocellulose Films with Combined Cellulose Nanofibers and Nanocrystals: Tailored Thermal, Optical and Mechanical Properties. **Cellulose**, v. 25, n. 2, p.1103–1115, 2018.
- SURIYAMONGKOL, P.; WESELAKE, R.; NARINE, S.; MOLONEY, M. et al. Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in: microorganisms and plants - a review. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 2, p. 148-175, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.11.007>
- SYVERUD, K.; STENIUS, P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, v. 16, p.75–85, 2009. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-008-9244-2>
- TANASE, E. E.; POPA, M. E.; RAPA, M.; POPA, O. PHB/Cellulose fibers based materials: physical, mechanical and barrier properties. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 6, p. 608 – 615, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2015.08.099>
- TANIGUCHI, T.; OKAMURA, K. New films produced from microfibrillated natural fiber. **Polymer International**, v. 47, n. 3, p. 291-294, 1998. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199811\)47:3%3C291:AID-I11%3E3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199811)47:3%3C291:AID-I11%3E3.0.CO;2-1)
- TARDY, B. L.; YOKOTA, S.; AGO, M.; XIANG, W. et al. Nanocellulose–surfactant interactions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 29, p. 57-67, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.02.004>
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 203 cm-99**. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. In: Tappi Standart Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 1999.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 204 sp-02**. Solvent extractives of wood and pulp. In: Tappi Standart Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 207 cm-99**. Water solubility of wood and pulp. In: Tappi Standart Test Methods. TAPPI Press, Atlanta. 1999.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 236 om-13**. Kappa number of pulp. In: Tappi Standart Test Methods. TAPPI Press. Atlanta. 2013.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 236 om-13**. Kappa number of pulp. In: Tappi Standart Test Methods. TAPPI Press. Atlanta. 2013.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 264 cm-97**. Preparation of wood for chemical analysis. In: Tappi Standart Test Methods. TAPPI Press. Atlanta. 1997.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 249 cm-09**. Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatography. In: Tappi Standart Test Methods. TAPPI Press. Atlanta. 2009.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 410 om-08**. Grammage of Paper and Paperboard (Weight Per Unit Area). TAPPI Press. Atlanta. 2013.



TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 411 om-97**. Thickness (Caliper) of Paper, Paperboard, and Combined Board. TAPPI PRESS, Atlanta, 2003.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI. **T 460 om-02**. Air resistance of paper (Gurley method). In: Tappi Standart Test Methods. Atlanta, 2002.

TELLES, M. R.; SARAN, L. M.; TREVISOLLI, S. H. U. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar. **Ciência & Tecnologia: FATEC-JB**, Jaboticabal. v. 2, p. 52-63, 2011. Issn 2178-9436.

TEN, E.; JIANG, L.; WOLCOTT, M. P. Crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites. **Carbohydrate Polimers**, v. 90, n. 1, p. 541-550, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.076>

TERINTE, N.; IBBETT, R.; SCHUSTER, K. C. Overview on native cellulose na microcrystalline cellulose I structure studied by x-ray diffraction (waxd): Comparison between measurement techniques. **Lenzinger Berichte**, v. 89, p. 118-131, 2011.

TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on Lignocellulosic Fibers of Brazil. Part II: Morphology and Properties of Brazilian Coconut Fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1710–1721, 2007. <http://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.02.004>

TOWNSEND, T.; SETTE J. Market, Opportunities, Recycling and Sustainability, Aspects of Natural Fibres Natural, Part VI, In: **Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications From Science to Market**. Fanguero, R., Rana S. editors. RILEM Bookseries, v. 12. Eds. Springer, Dordrecht, 2016, pp.381-390.<http://dx.doi.org/10.1007/978-94-017-7515-1>

TSOUMIS, G. **Science and Technology of wood – Structure**. Properties and Utilization. Van Nostrand Reinhold. New York. 1991.

TURBAK, A. K.; SNYDER, F. W.; SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. **Journal Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposium**, v. 37, p. 815-827, 1983.

URRUZOLA, I.; ROBLES, E.; SERRANO.; LADIBI, J. Nanopaper from almond (*Prunus dulcis*) shell. **Cellulose**. v. 21, n. 3, p. 1619-1629, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0238-y>

UZUN, G.; AYDEMIR, D. Biocompósitos from biocomposites from polyhydroxybutyrate and bio-fillers by solvent casting method. **Bulletin of Materials Science**. v. 40, n. 2, p. 383-393, 2017. <https://doi.org/10.1007/s12034-017-1371-7>

VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: **Water activity: influences on food quality**. ROCKLAND, L. B.; STEWART, G. F. (Eds.). New York: Academic Press, 1981.

WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of Ultralong Cellulose Nanofibers and Optically Transparent Nanopapers Derived from Waste Corrugated Paper Pulp. **Bioresources**, v. 8, n. 1, p. 1374-1384, 2013. <http://doi.org/10.15376/biores.8.1.1374-1384>

WANG, J.; GARDNER, D. J.; STARK, N. M.; BOUSFIELD, D. W. et al. Moisture and Oxygen Barrier Properties of Cellulose Nanomaterial-Based Films. **ACS Sustainable Chemical & Engineering**, v.6, n. 1, p 49–70, 2018. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03523>

WANG, Y. W.; WU, Q. CHEN, G. Q. Reduced mouse fibroblast cell growth by increased hydrophilicity of microbial polyhydroxyalkanoates via hyaluronan coating. **Biomaterials**, v. 24, p. 4621-4629, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00356-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00356-9)

WEISE, U. Hornification - mechanisms and terminology. **Pap Puu- Tim**, v. 80, p.110–115, 1998.



WERTZ, J. L.; MERCIER, J. P.; BÉDUÉ, O. **Cellulose Science and Technology**. 1<sup>st</sup> ed. EPFL Press: Boca Raton, 2010.

WIDIARTO, S.; YUWONO, S. D.; ROCHLIADI, A.; ARCANA, I. M. Preparation and Characterization of Cellulose and Nanocellulose from Agro-industrial Waste - Cassava Peel. IOP Conf. Series: **Materials Science and Engineering**, v. 176, 2016. ID. 012052. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/176/1/012052>

WORLD BANK. WHAT A WASTE – A Global Review of Solid Waste Management. Urban Development series, **knowledge papers** n.15, 2012. Disponível em: <[http://siteresources.worldbank.org/INTURBANDEVELOPMENT/Resources/336387-1334852610766/What\\_a\\_Waste2012\\_Final.pdf](http://siteresources.worldbank.org/INTURBANDEVELOPMENT/Resources/336387-1334852610766/What_a_Waste2012_Final.pdf)>. Acesso em 15 Dez. de 2018.

WORLD ECONOMIC FORUM. Ellen MacArthur Foundation and McKinsey & Company. *The New Plastics Economy – Rethinking the future of plastics* (2016). Disponível em: <<http://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications>>. Acesso em 15 Dez. de 2018.

WU, L.; BAGHDACHI, J. **Functional Polymer coatings: principles, Methods, and Applications**. Wiley Series on Polymer Engineering and Technology, Grossman, F. R. and Nwabunma (eds). 2015.

XU, C.; ZHU, S.; XING, C.; LI, D. et al. Isolation and Properties of Cellulose Nanofibrils from Coconut Palm Petioles by Different Mechanical Process. **PLoS ONE**, v. 10, p.1–11, 2015. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0122123>

XU, W.; QIN, Z.; YU, H.; LIU, Y. et. al. Cellulose nanocrystals as organic nanofillers for transparent polycarbonate films. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 4, p. 1562-1569, 2013. <http://doi.org/10.1007/s11051-013-1562-0>

XU, Y.; LI, K.; ZHANG, M. Lignin precipitation on the pulp fibers in the ethanol-based organosolv pulping. **Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 301 (1-3). p. 255-263. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.078>

YÁÑEZ, R.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J. C. Totally Chlorine Free Bleaching of Organosolv Pulps. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 2, n. 23, p.161-178, 2003. <http://dx.doi.org/10.1081/WCT-120021923>

YANG, S.; XIE, Q.; LIU, X.; WU, M. et al. Acetylation improves thermal stability and transmittance in FOLED substrates based on nanocellulose films. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 8, n. 7, p. 3619-3625, 2018. <http://doi.org/10.1039/c7ra11134g>

YENG, L. C.; WAHIT, M. U.; OTHMAN, N. thermal and flexural properties of regenerated cellulose (RC) /Poly(3-Hidroxybutirate) PHB Biocomposite. **Jurnalteknologi**. v. 75, n. 11, p. 107-112, 2015. <http://doi.org/10.11113/jt.v75.5338>

YOUNG, R. A.; AKHTAR, M. Developments in Organosolv pulping – an overview in: **Environmentally Friends and Technologies for Pulp and Paper Industry**. New York: John Wiley & Sons. p. 5-69. 1998.

ZANG, D. Lightweight Materials from Biofibers and Biopolymers in: **Lightweight Materials from Biopolymers and Biofibers**. Chapter: 1, ACS Symposium série 1175, p. 1-20, 2014. Publisher: ACS Publications. Editors: Yiqi Yang, Helan Xu, Xin Yu. <https://doi.org/10.1021/bk-2014-1175.ch001>

ZHANG, Z.; SÈBE, G.; RENTSCHT, D.; ZIMMERMANN, T. et al. Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 8, p. 2659-2668, 2014. <http://doi.org/10.1021/cm5004164>

ZHOU, Y.; FAN, M.; CHEN, L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 101, p. 31-45, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.055>

ZIMMERMANN, T.; POHLER, E.; GEIGER, T.; Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 9, p.754–761, 2004. <https://doi.org/10.1002/adem.200400097>

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from diferente raw materials and its reinforcement potencial. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1086-1093, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.045>

ZUIN, V. G.; RAMIN, L. Z. Green and Sustainable Separation of Natural Products from Agro-Industrial Waste: Challenges, Potentialities, and Perspectives on Emerging Approaches. **Topics in Current Chemistry (Cham)**, v. 376, n. 1, p. 3, 2018. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0182-z>